ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

147. BAND, 5. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

M. Straumanis, Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks durch Legierung mit Cadmium. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 3. 30.)

Boris Nekrassow, Siedepunkt und chemische Konstitution. III. Monopolare organische Verbindungen mit offenen Ketten. (Eingegangen am 31. 3. 30.)

J. C. Derksen und *J. R. Katz*, Über die Struktur des Celluloids und über die Gelatiniermittel als Quellungsmittel. I. Die Änderung der optischen Anisotropie bei der Dehnung von Camphercelluloid mit verschiedenem Gehalt an Campher. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 30.)

A. Magnus und *A. Müller*, Über die Adsorption von Chlor an Kieselgel. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 4. 30.)

Erik Larsson, Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. II. Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Moleküle in wässerigen Benzoatlösungen. (Eingegangen am 8. 4. 30.)

Erik Larsson, Die Löslichkeit von Säuren in Salzlösungen. III. Die Löslichkeit der Benzoesäure und der Aktivitätskoeffizient ihrer Moleküle in Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 4. 30.)

Kurt Peters und *Kurt Weil*, Schmelzpunkte und Dampfdrucke von Krypton und Xenon. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30.)

Kurt Peters und *Hans Küster*, Über die Einstellung des Wassergasgleichgewichts unter dem Einfluss elektrischer Durchladungen bei vermindertem Druck. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 4. 30.)

W. Bielenberg, Refraktometrische Bemerkungen zu der Arbeit: „Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle" von S. KYROPOULOS. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 30.)

E. Lange und *K. P. Miščenko*, Zur Thermodynamik der Ionensolvatation. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 4. 30.)

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Die kathodische Polarisation des Quecksilbers.

Von

Eugen Spitalsky und N. I. Nekrassow.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 29.)

Die Abhängigkeit des Quecksilberpolarisationsganges von verschiedenen Faktoren (Stromdichte, Polarisationszeitdauer, H^+-Ionenkonzentration, Vorhandensein von Sauerstoff in der Lösung und anderes) wurde möglichst ausführlich untersucht.

Die Ausmessungen wurden parallel nach der „direkten" und der „kommutatorischen" Methode vorgenommen.

Es wurde eine Reihe charakteristischer Eigenheiten beobachtet: Unabhängigkeit des Depolarisationsganges von der Dichte des polarisierenden Stroms, sehr schnelles Erreichen des Maximums der Polarisation (für die gegebene Stromdichte), äusserste Empfindlichkeit der polarisierten Quecksilberkathode gegenüber den geringsten Spuren von Sauerstoff in der Lösung und anderes.

Es wird die Voraussetzung geäussert, dass diese Eigenheiten der geringen „Polarisationskapazität" des Quecksilbers im Vergleich zu anderen Metallen, zuzuschreiben sind.

Die vorliegende Arbeit hat nicht das Ziel, das Polarisationsproblem zu lösen und dabei den bereits vorhandenen Hypothesen eine neue hinzuzufügen, vielmehr sollen in umfassender Weise die Polarisationserscheinungen dargelegt werden, wie sie auch von anderen Forschern bereits an Quecksilber gefunden wurden.

Das Quecksilber zeigt die höchste Wasserstoffüberspannung und scheint daher zur Erfassung der typischen Merkmale dieses Phänomens besonders geeignet. Ferner ist auch die logarithmische Abhängigkeit der Überspannung von der Stromdichte beim Quecksilber am besten erkennbar. Es besteht daher die berechtigte Vermutung, dass die physikalisch-chemischen Prozesse der Polarisation am einfachsten an Quecksilberelektroden vor sich gehen und damit die Möglichkeit bieten, die chemische Kinetik zur Erklärung der Polarisationserscheinungen weitgehend heranzuziehen.

Die für das Quecksilber geltende Gleichung

$$E = a + b \log D_k$$

(D_k = Stromdichte, a, b = Konstanten) ist an anderen Elektroden weniger gut erfüllt und es lässt sich vermuten, dass die Verhältnisse dort komplizierter liegen.

Man könnte meinen, dass auch noch die Tatsache, dass Quecksilber unter normalen Versuchsbedingungen flüssig ist, seine Verwendung zum Studium der Polarisationserscheinungen rechtfertigen könne, da es sehr leicht erscheint, gut reproduzierbare Oberflächen zu erhalten. Hierzu muss vorgreifend bemerkt werden, dass diese Hoffnung sich nicht in befriedigender Weise erfüllt.

Newbery[1]) hat beobachtet, dass das Potential der Quecksilberelektrode — mit Kommutator gemessen — bei Vergrösserung der Stromdichte in positiver Richtung steigt, um bei $D_k = 1$ Amp./cm^2 den Wert der reversiblen Wasserstoffelektrode in der gegebenen Lösung anzunehmen, d. h. mit anderen Worten, dass die elektromotorische Kraft (EMK) der Quecksilberelektrode sich so einstellt, als ob keine Polarisation stattfände und die Überspannung verschwände. Diese Tatsache ist um so interessanter, als sie zu zwei merkwürdigen Hypothesen geführt hat, die von Newbery[2]) aufgestellt wurden. Er erklärt die schroffe Veränderung der EMK bei grosser Stromdichte damit, dass die Quecksilberatome unter der Wirkung eines starken elektrischen Stromes ihre Fähigkeit, sich mit Atomen anderer Elemente (z. B. mit Wasserstoffatomen) zu verbinden, verändern und schliesslich ganz verlieren. Mit fortschreitender Unterdrückung der Hydridbildungsfähigkeit fällt auch die Überspannung weg. Als eine andere Erklärung kommt nach Newbery die Entladung der *Hg*-Ionen in einige Entfernung von der Elektrode in Frage.

Für die Arbeitsrichtung und die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit war der Grundgedanke massgebend, dass brauchbare Ergebnisse nur durch Studium des ganzen Prozesses gewonnen werden könnten. Es handelte sich also darum, alle die Einflüsse zu erfassen, die für die Einstellung des Kathodenpotentials bestimmend sind. Darum wenden wir unser Augenmerk nicht auf das Fixieren einzelner Zahlenwerte und das Aufsuchen bestimmter Überspannungsgrössen, wie es Newbery[2]) und Möller[3]) taten, sondern auf die Untersuchung des Kathodenpotentials in Abhängigkeit von der Polarisationsdauer, der Stromdichte, der vorangegangenen Kathodenpolarisation und anderer Einflüsse. Wir bemühen uns gleichzeitig auch um die Erforschung des Depolarisationsvorgangs. Der Zustand der Elektrode wird in jedem gegebenen Zeitpunkt völlig be-

[1]) E. Newbery, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. [2]) E. Newbery, J. chem. Soc. London **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. [3]) G. H. Möller, Z. physikal. Ch. **65**, 226. 1909.

stimmt durch die Beziehung dieser beiden einander entgegenwirkenden Prozesse, die ständig an der Elektrode vor sich gehen. Die Versuche wurden dabei so geleitet, dass der Gang der Polarisation und der Depolarisation auf ein und derselben Elektrode gleichzeitig beobachtet werden konnte, um wirklich vergleichbare Ergebnisse zu bekommen. Die Messungen des Elektrodenpotentials wurden dazu mit Hilfe eines geeigneten, von SPITALSKY[1]) konstruierten Kommutators ausgeführt; dieser ermöglichte die gleichzeitige Verfolgung von Polarisations- und Depolarisationserscheinungen.

Die bei Stromdurchgang gemessenen Kathodenpotentiale bezeichnen wir mit Spannung, die nach Stromunterbrechung gemessenen mit Potential.

Methodischer Teil.

Der in dieser Arbeit gebrauchte Kommutator von SPITALSKY ist ein Kommutator mit asymmetrischer Stromunterbrechung. Die bisher meist benutzten Kommutatoren mit symmetrischer Stromunterbrechung, wie sie von PRING[2]) und nachher von NEWBERY[3]) u. a. angewandt wurden, haben gleiche Perioden der Stromeinschaltung und -unterbrechung; die Elektrode ist also gerade so lange Zeit polarisiert, wie sie auch depolarisiert ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhältnis für die Polarisation grosse Bedeutung hat. Sehr ungünstig wirkt der Umstand, dass die Versuchselektrode während der Depolarisation ständig mit der Standardelektrode verbunden ist und deshalb das mit diesem Kommutator gemessene Potential nicht einem bestimmten Augenblick entspricht, sondern als Mittelwert für den ganzen Zeitraum der Depolarisation erscheint. Den Einfluss der Depolarisationsdauer kann man mit dem symmetrischen Kommutator nur durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit unterbinden; damit sind auch die Bedingungen der Elektrolyse verändert und die Potentialwerte unvergleichbar geworden.

In dem Kommutator von SPITALSKY, wie auch in anderen Kommutatoren mit asymmetrischer Stromunterbrechung [GLASSTONE[4]), KNOBEL[5])], ist der Zeitraum der Ausschaltung bedeutend kürzer als der Zeitraum der Polarisation. Die Zahl der Stromunterbrechungen

---

[1]) E. SPITALSKY, Z. Elektrochem. **30**, 491. 1924. [2]) J. N. PRING, Z. Elektrochem. **19**, 255. 1913. [3]) E. NEWBERY, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. **121**, 7. 1922. Pr. Roy. Soc. A **107**, 486. 1925. [4]) S. GLASSTONE, J. chem. Soc. London **123**, 2926. 1923. [5]) M. KNOBEL, J. Am. chem. Soc. **46**, 2613. 1924.

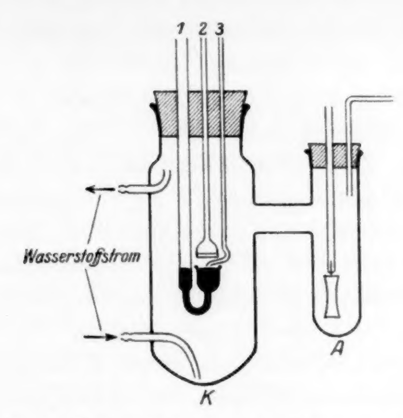
in der Zeiteinheit ist bei dem Kommutator von SPITALSKY wesentlich kleiner als bei anderen Kommutatoren (10- bis 20 mal gegen 2000- bis 2500 mal in der Minute). Deshalb entsprechen die Polarisationsbedingungen am besten denen der ununterbrochenen Elektrolyse. Ausserdem ermöglicht es dieser Kommutator, das Verhältnis von Polarisationszeit zu Depolarisationszeit zu verändern. Die ausführliche Beschreibung des Kommutators ist in der Abhandlung von SPITALSKY[1]) und SPITALSKY und W. PIČEKA[2]) zu finden.

Bei unserer Arbeit war der Kommutator so eingerichtet, dass die Periode der Stromausschaltung $^3/_4$ Sekunde und die Einschaltungsperiode $2\,^1/_4$ Sekunde dauerte. In einigen Versuchen betrug die Ausschaltungszeit $^1/_6$ Sekunde, die Einschaltungszeit $2^5/_6$ Sekunde, wobei die gleichen Ergebnisse erzielt wurden, wie bei der Ausschaltungszeit $^3/_4$ Sekunde.

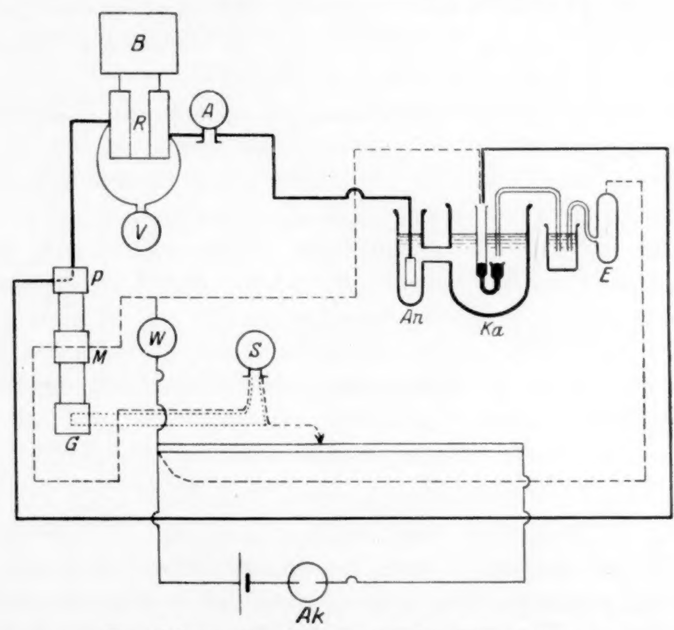
Es hat sich gezeigt, dass diese Art der Stromunterbrechung keine Änderungen im Polarisationsgang der Elektrode hervorbringt, d. h.: die während der Polarisation gemessene Spannung unterscheidet sich nicht von der mit dem Kommutator gemessenen. Spätere Versuche (siehe den Abschnitt über die Wiedereinstellung des Potentials) zeigen, dass auch das Potential sich nicht ändert. Die Potentialmessungen wurden mit der Kompensationsmethode ausgeführt. Als Nullinstrument diente das Saitengalvanometer von EDELMANN. Die elektrische Messanordnung und die Form des Elektrolysiergefässes sind aus der Figur ersichtlich.

Die Versuche wurden sowohl in Wasserstoff-, als auch in Luftatmosphäre ausgeführt. Bei den Wasserstoffversuchen wurde in die Verbindungsrohre zwischen Kathoden- und Anodenraum ein poröses Diaphragma eingesetzt. Bei den Versuchen, die sich unter Luft abspielten, umspülte ein langsamer Strom (2 bis 3 cm^3 in der Minute) des Katholyten die Kathode, um den Zutritt fremder Stoffe aus dem Anodenraum zu verhindern. Als Quecksilberelektrode diente ein U-Rohr mit einem schalenförmig erweiterten Schenkel, der das Quecksilber enthielt, während der andere Schenkel die Stromzuleitung in Form eines Platindrahtes darstellte. Die Oberfläche einer solchen Kathode betrug 2 cm^2. Als Elektrolyt diente immer chemisch reine H_2SO_4 in den Konzentrationen 1 norm., 0·1 norm. und 0·01 norm.

[1]) E. SPITALSKY, Z. Elektrochem. **30**, 491. 1924. [2]) E. SPITALSKY und W. PIČEKA, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 1351. 1928.



Das Elektrolysiergefäss. *K* Kathodenraum, *A* Anodenraum, *1* Quecksilberelektrode, *2* Wasserstoffdusche, *3* Kapillarrohr für die Vereinigung mit der Standardelektrode.



Das Schema der elektrometrischen Einrichtung.

—— Die Polarisationskette. ---- Die Messkette. ········ Galvanometerkreis. *B* Akkumulatoren-Batterie. *A* Amperemeter. *V* Voltmeter. *R* Rheostat. *PMG* Kommutator. *a*) *P* Für die Unterbrechung des polarisierten Stroms. *b*) *M* Für die Messkette. *c*) *G* Für das Galvanometer. *W* Westonelement. *S* Nullinstrument (Saitengalvanometer). *E* Standardelektrode. *Ka* Kathodenraum. *An* Anodenraum. *Ak* Akkumulator.

Die Bezugselektrode war folgende: $Hg—Hg_2SO_4—H_2SO_4$. Um Diffusionspotentiale zu vermeiden, hatte die Schwefelsäure in der Bezugselektrode dabei stets dieselbe Konzentration wie im Kathodenraum. Die Versuchstemperatur war 18°. Das für die Versuche benutzte Quecksilber wurde durch Destillation im Vakuum und darauffolgendes Waschen mit angesäuerter $HgNO_3$ gereinigt. Versuche in Luft zeigten sofort, dass das kommutatorisch gemessene Potential sehr unscharf ist. Während die Spannungsschwankungen bei kleinen Stromdichten etwa 0·005 Volt betragen und bei grösseren Stromdichten ($D_k \geqq$ 0·05 Amp./cm²) in der Grössenordnung von 0·020 Volt liegen, treten in den entsprechenden Potentialen Schwankungen von 0·050 bis 0·3 Volt im Laufe einer Sekunde auf. Die Arbeitsweise war daher die folgende. Wir bestimmten die gesamte zeitliche Streuung der Potentialwerte durch eingehende experimentelle Voruntersuchungen, so dass die gefundenen Kurven für die Abhängigkeit des Potentials von der Zeitdauer, der Stromdichte usw. in Wirklichkeit Mittellinien bestimmter Streifen sind (siehe z. B. Fig. 2).

Die Ursachen dieser Schwankungen werden beim Vergleich der Luftversuche mit den Wasserstoffversuchen erörtert werden. Es steht fest, dass sie nicht durch die elektrische Messapparatur bedingt sind.

Für die Berechnung der Spannungs- und Potentialwerte wurde stets das Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode für die gleiche Lösung als Null gesetzt. In 1 norm. H_2SO_4 war es 0·015 bis 0·017 Volt (gegen Normalwasserstoffelektrode), in 0·1 norm. H_2SO_4 0·060 bis 0·070 Volt und in 0·01 norm. H_2SO_4 0·105 bis 0·115 Volt. Die entsprechenden p_H-Werte waren 0·25 bis 0·28, 1·05 bis 1·25 und 1·82 bis 2·01.

Experimenteller Teil.

Nach unseren Beobachtungen kann man zwei Arten von Überspannung an Quecksilber unterscheiden; eine hohe und eine niedrige, die nicht nur in ihren Werten verschieden sind, sondern sich auch durch die verschiedenartige Abhängigkeit von bestimmten Faktoren unterscheiden. Wir werden uns im folgenden hauptsächlich mit der hohen Überspannung beschäftigen, weil sie häufiger auftritt, beständiger ist und einige für das Quecksilber charakteristische Eigenschaften zeigt. Zum Schluss werden wir auch über einige Ergebnisse bei niedriger Überspannung berichten.

1. Die Abhängigkeit der Spannung und des Potentials von der Polarisationszeit.

Der polarisierte Zustand stellt sich beim Quecksilber sehr schnell ein: schon $1^1/_2$ Minute nach Beginn der Polarisation — bei beliebiger Stromdichte — erreichen Spannung und Potential die maximalen Werte; es finden nur noch die oben erwähnten dauernden Schwankungen statt. Unter Luft erreicht die Spannung ihren Grenzwert nicht so rasch (etwa nach 2 bis 3 Minuten). Sowohl die allgemeine Form der Kurven, die die Abhängigkeit der Spannungen von der Polarisationsdauer wiedergeben, als auch die Werte der Spannung für verschiedene Stromdichten bleiben die gleichen wie unter Wasserstoff. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse an (Elektrolyse unter Luft).

Tabelle 1. Spannung, Polarisationsdauer.

D_k = 0·002 Amp./cm²		D_k = 0·010 Amp./cm²		D_k = 0·050 Amp./cm²		D_k = 0·100 Amp./cm²	
t' in Min.	Spannung in Volt	t' in Min.	Spannung in Volt	t' in Min.	Spannung in Volt	t' in Min.	Spannung in Volt
$1^1/_2$	0·960	2	1·088	$1^1/_2$	1·182	2	1·248
3	1·002	3	1·120	4	1·215	4	1·268
10	1·010	5	1·125	14	1·218	12	1·270
16	1·012	20	1·128	20	1·215	22	1·268
33	1·007	38	1·130	33	1·220	45	1·275
72	1·010	64	1·120	71	1·222	68	1·273
96	1·008	95	1·122	125	1·215	97	1·280
138	1·010	120	1·126	170	1·225		
		168	1·124	3 St. 45 Min.	1·220	3 St. 02 Min.	1·275

Während die Spannungswerte innerhalb eines Versuchs nur wenig schwanken, konnten zwischen verschiedenen Versuchen Abweichungen bis zu 0·020 Volt beobachtet werden. Bei Stromdichten über 0·001 Amp./cm² wurde unter Luft die Einstellung des Potentials immer langsamer.

2. Die zeitliche Einstellung der Spannung.

Es wurde der Spannungsanstieg bei Wiedereinschalten des Polarisationsstroms nach kurzer Unterbrechung mit dem Kommutator gemessen (Wasserstoffatmosphäre). Wir waren in der Lage, mit dem Kommutator nach je 0·008 Sekunden, von Wiedereinschaltung des Polarisationsstroms an gerechnet, zu messen. Die Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Es geht daraus deutlich hervor, dass bereits in 0·025 Sekunden die Spannung völlig wiederhergestellt ist. Ein Einfluss

der Stromdichte auf die Restaurierungsdauer der Kathode konnte kaum festgestellt werden (in Luft waren 0·04 bis 0·05 Sekunden erforderlich).

Zur Untersuchung der Frage, in welcher Zeit das Potential der Kathode wieder den ursprünglichen Wert erreicht, wurde noch folgender Versuch angestellt: der Kommutator wurde so eingerichtet, dass zwischen zwei, etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ Sekunde dauernden Stromunterbrechungen, ein kurzer Polarisationsstromstoss lag. Es wurden nun die Potentiale verglichen, die zu gleichen Zeiten nach der ersten und der zweiten Unterbrechung beobachtet werden konnten. Durch Variation wurde nun die Dauer desjenigen Stromstosses bestimmt, nach dem die Potentiale der ersten und der zweiten Unterbrechung gleich waren und das Potential also im Laufe des Stromstosses vollständig restauriert worden war. Unter Wasserstoff waren dazu 0·075 Sekunden, unter Luft 0·2 Sekunden nötig.

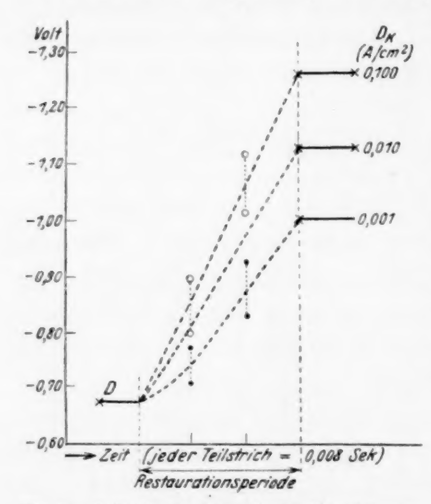


Fig. 1. *D* Ende der Depolarisationskurven. ∘ • Schwankungsbreite.

3. Die Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte.

In völliger Übereinstimmung mit anderen Forschern beobachteten wir die logarithmische Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte (siehe Fig. 2 und Tabelle 2). In der Tabelle sind die Zahlen von Tafel[1]) parallel angeführt. Die Grösse *b* ist nach G. N. Lewis[2]) = 0·157, nach Rideal[3]) = 0·120, nach Herasymenko[4]) = 0·087 (mit einer speziellen Methode der Spannungsmessung bestimmt). Eine physikalische Deutung der Konstanten *a* und *b* in der Gleichung

$$E = a + b \cdot \log D_k$$

ist noch nicht mit Bestimmtheit gelungen.

---

[1]) J. Tafel, Z. physikal. Ch. **50**, 641. 1905. [2]) G. N. Lewis und R. Jackson, Z. physikal. Ch. **56**, 193. 1906. [3]) F. P. Bowden und E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. A **120**, 59. 1928. [4]) P. Herasymenko, Z. Elektrochem. **34**, 129. 1928.

Tabelle 2. Spannung, D_k.

Nr.	D_k Amp./cm²	Spannung in Volt	Werte der b-Konstante in Gleichung $E = a + b \cdot \lg D_k$	Nr.	D_k Amp./cm²	Spannung in Volt	Werte der b-Konstante in Gleichung $E = a + b \cdot \lg D_k$
Unsere Zahlen				Zahlen von TAFEL			
1	0·001	1·005		1	0·001	1·028	
2	0·002	1·050	$b_{1\cdot4} = 0{\cdot}125$	2	0·002	1·060	$b_{1\cdot4} = 0{\cdot}112$
3	0·005	1·100		3	0·003	1·082	
4	0·010	1·130	$b_{2\cdot5} = 0{\cdot}125$	4	0·010	1·142	$b_{2\cdot5} = 0{\cdot}115$
5	0·020	1·175	$b_{3\cdot7} = 0{\cdot}125$	5	0·020	1·175	$b_{4\cdot7} = 0{\cdot}115$
6	0·030	1·190	$b_{4\cdot8} = 0{\cdot}140$	6	0·030	1·195	
7	0·050	1·225		7	0·100	1·260	
8	0·100	1·275					

Jeder D_k entspricht eine bestimmte Grösse der Spannung, die nicht von der vorangegangenen Polarisation abhängt. Die Genauigkeit beträgt 0·02 Volt bei kleiner D_k und 0·05 Volt bei $D_k = 0{\cdot}05$ Amp./cm². Wie bereits erwähnt wurde, sind die Werte der Spannung in Wasserstoff und in Luft identisch.

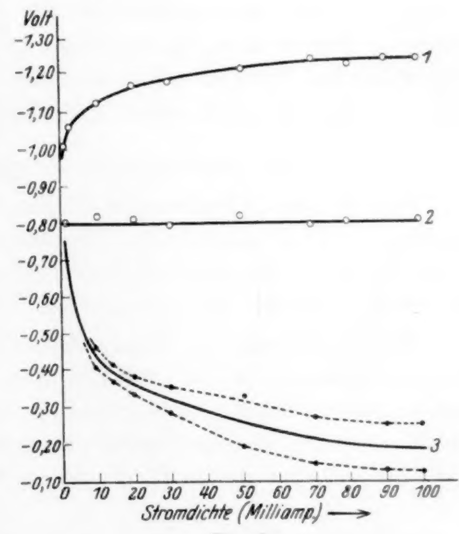


Fig. 2.

1 Strom„spannungs"kurve,
2 Strom„potential"kurve unter Wasserstoff,
3 Strom„potential"kurve unter Luft.
Die Grenzen der Potentialschwankungen in Luft.

4. Die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte.

Es hat sich gezeigt, dass das Potential, das 0·05 Sekunden nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms gemessen wird, bei Stromdichten von 0·001 bis 1·0 Amp./cm² nicht von der Stromdichte abhängt. Das Quecksilber kommt also nach 0·05 Sekunden in einen Zustand, der nicht mehr von dem Grade der vorangegangenen Polarisation bedingt ist. Dieser Zustand ist für 1 norm. H_2SO_4 durch ein bestimmtes Potential (etwa 0·8 Volt) charakterisiert. Daraus ergeben sich interessante Folgerungen für die Polarisationskapazität des Quecksilbers.

Es sei noch bemerkt, dass wir keine Andeutung für einen Abfall des Potentials bei Vergrösserung der Stromdichte feststellen konnten, wie ihn Newbery gefunden hat.

Ein völlig anderes Bild zeigt die Untersuchung des Potentials in Luft. Hier tritt eine deutliche Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte auf, die ganz im Sinne der Ergebnisse Newberys liegt. Mit Zunahme der Stromdichte fällt das Potential, wie es auf der unteren Kurve (3 in Fig. 2) zu sehen ist. Misst man die Potentiale nach 0·05 Sekunden, so findet man bei $D_k = 1$ Amp./cm² Werte, die sich um ± 0·1 Volt von dem Nullwert der reversiblen Wasserstoffelektrode unterscheiden.

Damit sind aber die Hypothesen von Newbery über die „Nullwertigkeit" des Quecksilbers und die Fernentladung der Ionen hinfällig, da unsere Versuche eindeutig den Einfluss des Sauerstoffs auf das Potential darlegen. Welche Rolle hierbei der Sauerstoff spielt, soll im folgenden noch näher dargelegt werden.

5. Die Depolarisation der Quecksilberkathode.

Die Depolarisationserscheinungen an der Quecksilberkathode werden durch die abgebildeten Depolarisationskurven beschrieben, die die Abfallsgeschwindigkeit des Kathodenpotentials nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms angeben.

Die Anwendung des Kommutators ermöglichte es, den Gang der Potentialänderung so zu verfolgen, dass ungefähr $^1/_{100}$ Sekunde nach Stromunterbrechung bereits gemessen werden konnte. In Fig. 3 sind die Kurven der Quecksilberdepolarisation unter Wasserstoff wiedergegeben. Wie aus dieser Figur und auch aus Tabelle 3 ersichtlich ist,

Tabelle 3. Depolarisationskurven in Wasserstoff.

Zeit von dem Momente der Strom-unterbrechung in Sekunden	$D_k =$ 0·001 Amp./cm²	$D_k =$ 0·010 Amp./cm²	$D_k =$ 0·100 Amp./cm²
	Potential		
0·008	0·880	0·918—0·925	0·920—0·927
0·038	0·795—0·800	0·817—0·822	0·813—0·817
0·067	0·765—0·770	0·775	0·770—0·775
0·080	0·738—0·742	0·735—0·738	0·738—0·743
0·190	0·710	0·708—0·712	0·706—0·709
0·340	0·682—0·685	0·680—0·683	0·683—0·685
0·560	0·675	0·675	0·673

wirkt die Stromdichte unter Wasserstoff nicht auf die Depolarisationsgeschwindigkeit ein.

Nur in den ersten Momenten — von 0·01 bis 0·05 Sekunden — erscheinen die Potentiale bei kleinen Stromdichten in der Grössenordnung von einigen Milliampere etwas niedriger als bei grossen Stromdichten. Dieser Unterschied ist verschwindend gegen den Unterschied der Spannungen für die entsprechenden Stromdichten, z. B. beläuft sich der Unterschied in den Spannungen für 0·001 und 0·100 Amp./cm² gewöhnlich auf 0·25 bis 0·26 Volt; der Unterschied zwischen den Elektrodenpotentialen ist aber nie grösser als 0·03 bis 0·04 Volt, um nach wenigen Tausendsteln einer Sekunde vollkommen zu verschwinden. Die Depolarisationskurven beweisen in einer eindringlichen Form eine Tatsache, die bereits in Fig. 2 dargestellt worden ist: starke Unterschiede in der Spannung, hervorgerufen durch verschiedene Stärke des polarisierenden Stroms, haben fast keinen Einfluss auf die Depolarisationskurven. Beim Vergleich der in Wasserstoff erhaltenen Depolarisationskurven mit den in Luft gefundenen ergibt sich ein beträchtlicher Unterschied. So depolarisiert sich die Elektrode in Luft wesentlich schneller als in Wasserstoff, und ausserdem scheint die Schnelligkeit der Depolarisation in hohem Masse von der Stromdichte des Polarisationsstroms abzuhängen in dem Sinne, dass bei zunehmender Stromdichte des

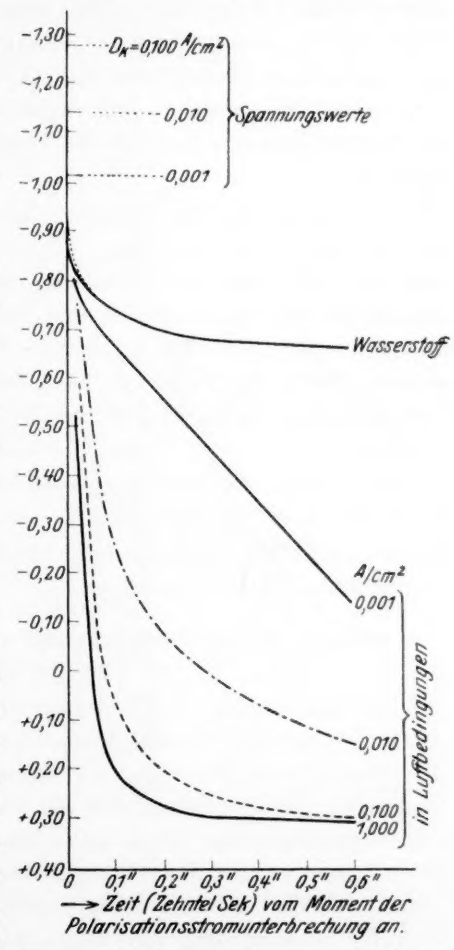


Fig. 3. Depolarisationskurven der Quecksilberkathode in Wasserstoff und Luft.

vorangegangenen Polarisationsstroms eine schnellere Depolarisation erfolgt. Diese Erscheinung stellt die unmittelbare Ursache für die reziproke Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte dar, wie sie bereits in Luft beobachtet wurde. Bowden und Rideal[1]) wiesen in ihrer Arbeit darauf hin, dass bei sehr geringen Stromdichten (von der Grössenordnung 10^{-5} Amp./cm^2) die Depolarisation der Quecksilberkathode bei Anwesenheit von Sauerstoff beschleunigt wird. Die Ergebnisse unserer Arbeit zeigen ebenfalls, dass die Schnelligkeit der Depolarisation unter Luft bei Vergrösserung der Stromdichte stark zunimmt.

Wie wir aus der Fig. 3 ersehen, ist die Depolarisationsgeschwindigkeit bei grossen Stromdichten ($D_k = 0{\cdot}1$ bis $1{\cdot}0$ Amp./cm^2) so gross, dass sehr bald nach Unterbrechung des Polarisationsstroms das Elektrodenpotential auf Null sinkt und bald in das Gebiet positiver Werte übergeht. Newbery hat mit seinem Kommutator nur die Potentiale erfasst, welche die Elektrode nach einer gewissen Zeit (nach 0·03 bis 0·04 Sekunden) zeigt und erhielt so den Eindruck einer Nullüberspannung.

Es handelt sich nun darum, für die Zunahme der Polarisationsgeschwindigkeit mit der Grösse des vorausgegangenen Polarisationsstroms eine Erklärung zu finden. Diese zu geben, soll in den folgenden Abschnitten versucht werden.

6. Wirkung der Durchmischung der Lösung auf die Depolarisationsgeschwindigkeit.

Bei Betrachtung der Fig. 4 kann man den Einfluss der Stromdichte auf Spannung und Potential erkennen. Wie bereits erwähnt wurde, hat unter Luft die Erhöhung der Stromdichte ein Fallen des Potentials zur Folge. Dabei erweisen sich die Veränderungen des Potentials als nicht reproduzierbar. D. h. beim Wiedereinstellen einer bestimmten Stromdichte erreicht das Potential seinen ursprünglichen Wert nicht wieder, während dies bei den Spannungen stets der Fall war. Jeder Stromdichte entspricht ein bestimmter Spannungswert, der unabhängig ist von vorangegangenen Polarisationsstössen.

Fig. 5 zeigt uns die Veränderung, welche das Potential der Quecksilberkathode erleidet, wenn man ohne Unterbrechung der Elektrolyse von Zeit zu Zeit eine Durchmischung der Lösung im Kathodenraum

[1]) F. P. Bowden und E. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. A **120**, 59. 1928.

vornimmt. Die dabei beobachteten Erscheinungen erinnern in auffallender Weise an die in Fig. 4 dargestellten Effekte: beim Durchmischen fällt das Potential der Elektrode rasch ab und steigt ebenso rasch bei abgestelltem Rühren wieder an. Auf die Spannung hat das Rühren keinen Einfluss. Fig. 6 endlich zeigt uns, wie sich die De-

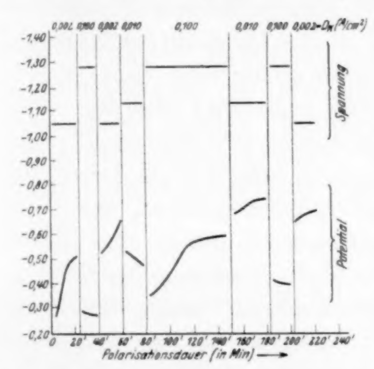


Fig. 4. Die Wirkung der Stromdichteveränderungen (während der Elektrolyse) auf die Spannung und das Potential.

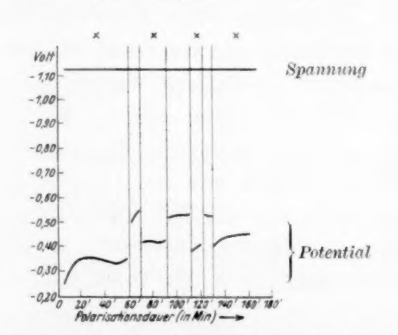


Fig. 5. Die Wirkung der Durchmischung der Lösung auf die Spannung und das Potential. × Die Periode, wenn der Rührer wirkte.

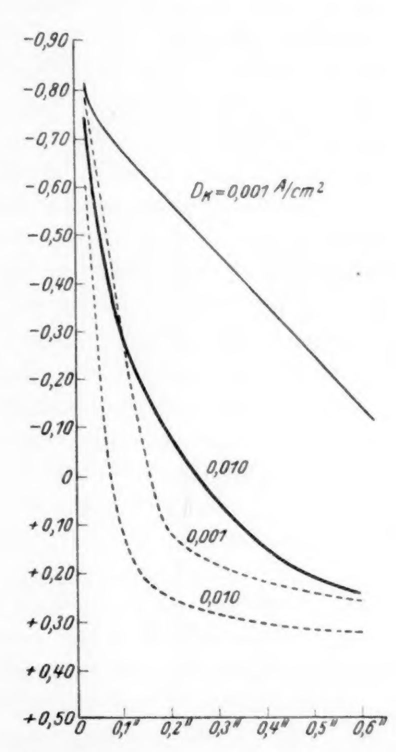


Fig. 6. Die Wirkung des Rührens auf den Depolarisationsgang der Quecksilberkathode. —— Depolarisationskurven ohne Rühren. ---- Depolarisationskurven bei Rühren.

polarisation in der Luft durch das Rühren sehr stark verändert. Wenn man berücksichtigt, dass in Wasserstoff weder das Rühren noch die Veränderung der Stromdichte einen Einfluss auf das Potential hat, und diese ferner auch den Gang der Depolarisation nicht verändern, so ergibt sich folgendes Bild:

Allem Anschein nach erfolgt die Beschleunigung der Quecksilberdepolarisation unter Luft, bei Erhöhung der Stromdichte durch einen Rühreffekt, den die entstehenden Wasserstoffbläschen hervorrufen. Es erscheint daher verständlich, dass bei erhöhter Stromdichte und damit stärkerer Wasserstoffabscheidung die Lösung kräftiger gerührt wird, womit der Kathode immer neue Mengen Sauerstoff zugeführt werden, die ihrerseits die Depolarisation des Quecksilbers bedingen. Um die Richtigkeit einer derartigen Anschauung noch deutlicher zu demonstrieren, wurde folgender Versuch angestellt: über der Elektrode *K* wurde ein trichterförmiges Schottsches Glasfilter angebracht, dessen Ränder bis zur Filterplatte abgeschnitten waren. Durch das obere Ende der Glasröhre wurde Wasserstoff eingeleitet, der durch die Glasfilterplatte in kleinen Bläschen entwich und so eine Durchmischung der Kathodenlösung bewirkte (siehe Abbildung des Elektrolysiergefässes). Eine derartige Wasserstoff„dusche" stellte eine Nachahmung der Wasserstoffentwicklung an der Elektrode dar. Die damit gefundenen Effekte decken sich vollkommen mit denen, wie sie in Fig. 5 und 6 dargestellt sind, ebenso zeigt es sich, dass unter Wasserstoffatmosphäre der Effekt ausbleibt.

Dieser Umstand widerlegt die Ansichten Mac Innes[1]) und Knobels[2]), gemäss denen die an der Elektrode entwickelten Wasserstoffbläschen die mit aktivem Wasserstoff gesättigte Grenzschicht wegtreiben und so zu einem Potentialabfall führen sollen. Es besteht wohl kein Zweifel mehr, dass es sich nicht um das mechanische Entfernen eines chemisch aktiven Stoffes von der Oberfläche der Elektrode handeln kann, sondern vielmehr um das Heranführen des Sauerstoffs aus den benachbarten Flüssigkeitsschichten. So erklären sich auch die beträchtlichen Schwankungen des Potentials in Luft. Die Zufuhr des Sauerstoffs zur Kathode geht mit einer zufälligen durch die jeweiligen Konvektionsverhältnisse bedingten Geschwindigkeit vor sich. Der Depolarisationsgrad der Elektrode schwankt daher ständig. Die ausserordentlich grosse Schwankungsbreite hängt ferner noch von dem Umstand ab, dass bei Quecksilber die geringsten Mengen Sauerstoff bereits einen Einfluss auf die Depolarisationsgeschwindigkeit haben. Es liegt die Frage nahe, ob sich dieser Einfluss auch bei anderen Metallen in gleich hohem Grade be-

[1]) D. Mac Innes und L. Adler, J. Am. chem. Soc. **41**, 194. 1919.

[2]) M. Knobel, P. Caplan und M. Eiseman, Trans. Am. elektrochem. Soc. **43**, 55. 1923.

merkbar macht. NEWBERY[1]) hat bei anderen Metallen ebenfalls ein Sinken des Potentials bei Erhöhung der Stromdichte beobachtet (z. B. an blankem Platin, Gold und Blei), jedoch sind diese Effekte wesentlich schwächer als bei Quecksilber, was mit der ausserordentlich geringen Polarisationskapazität des Quecksilbers zusammenhängt.

7. Das Rühren des Quecksilbers.

Interessante Ergebnisse erhält man, wenn man das Quecksilber selbst durchrührt. In Luft wurde das Quecksilber mit einem dünnen Glasstäbchen gerührt. Im Wasserstoff wurde durch die bereits beschriebene Wasserstoffdusche ein so kräftiger Wasserstoffstrom geschickt, dass die Bläschen nicht nur die Lösung, sondern auch die

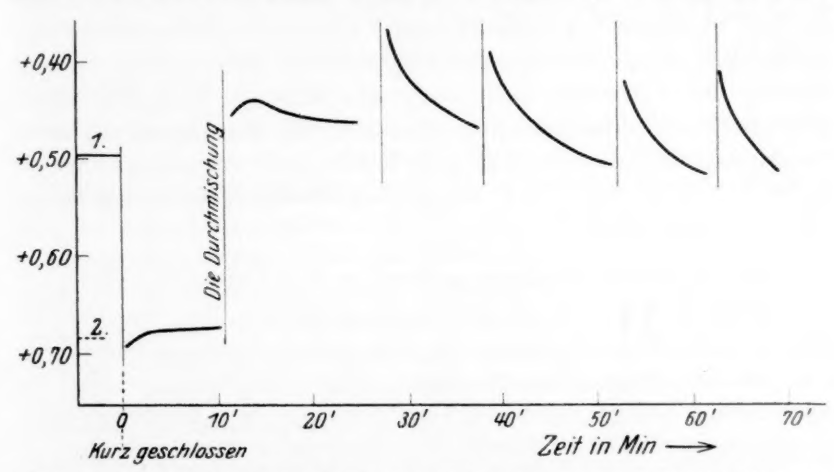


Fig. 7. *1.* Potential des Quecksilbers nach 12 Stunden der Depolarisation (in Luft). *2.* Gleichgewichtspotential des Quecksilbers in der gegebenen Lösung.

Oberfläche des Quecksilbers in heftige Bewegung versetzten. Es wurde gerührt sowohl während als auch nach der Elektrolyse. Beim Durchrühren des Quecksilbers während der Elektrolyse wurden keine eindeutigen Ergebnisse erzielt; meist blieb das Potential unverändert. Das Durchrühren des Quecksilbers nach Beendigung der Polarisation bewirkte folgende Effekte: im Laufe von 15 Sekunden trat eine starke Verschiebung in negativer Richtung ein, die im Laufe von einigen Minuten wieder verschwand.

[1]) E. NEWBERY, J. chem. Soc. London **105**, 2419. 1914. **109**, 1051, 1107, 1359. 1916.

Beim Durchmischen des Quecksilbers unter Luft änderte sich das Potential gewöhnlich nicht um mehr als 0·1 Volt, wie dies auch Bowden[1]) beobachtet hat; beim Durchmischen des Quecksilbers unter Wasserstoff waren die Potentialsprünge oft bedeutend stärker. Beim Durchmischen, 3 bis 4 Minuten nach beendeter Polarisation, veränderte sich das Potential von +0·075 bis —0·250 Volt, bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode. In Fig. 7 sind die Veränderungen des Potentials des Quecksilbers beim Rühren dargestellt.

Von Interesse ist noch folgender Versuch: eine über 12 Stunden unter Luft depolarisierte Quecksilberkathode zeigte ein Potential, das etwas über dem als Nullwert definierten reversiblen Wasserstoffpotential lag (+0·685). Zur Vernichtung dieses Restpotentials wurde die Zelle 15 Sekunden kurz geschlossen. Von den nun folgenden Durchmischungen ist die erste insofern ausgezeichnet, als ihr entsprechender Anstieg des Potentials nicht zu einem scharfen Maximum führt, sondern eine abgerundete Spitze darstellt. Bei den folgenden Durchmischungen tritt diese Erscheinung immer mehr zurück, was darauf hinweist, dass es sich hierbei um das Verschwinden eines (reduzierenden) Stoffes handelt.

8. Oberflächenerscheinungen während der Quecksilberpolarisation.

Einige Autoren, wie Dunill[2]), Glasstone[3]), Mac Anley[4]), berichten über Erscheinungen, die sich auf der Quecksilberkathode während der Polarisation abspielen. Diese Erscheinungen sind im wesentlichen auf die schroffen Veränderungen der Oberflächenspannung des Quecksilbers während der Polarisation zurückzuführen.

Ähnliche Erscheinungen sind auch von uns beobachtet worden. Sie sind so interessant, dass sie es verdienen, näher beschrieben zu werden; um so mehr, als diese Erscheinungen im engen Zusammenhang mit der Quecksilberüberspannung stehen (siehe später Abschn. 10).

Während der Polarisation ist die Oberfläche der Quecksilberkathode fast frei von Wasserstoffbläschen; sie bilden sich beinahe ausschliesslich längs der Berührungslinie des Meniscus am Glas. Wenn die Bläschen eine gewisse Grösse erreicht haben, reissen sie sich nicht

---

[1]) F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. **23**, 571. 1927. [2]) S. Dunnill, J. chem. Soc. London **119**, 1081. 1921. [3]) S. Glasstone, J. chem. Soc. London **125**, 2646. 1924. [4]) A. L. Mac Anlay und F. P. Bowden, Pr. Roy. Soc. A **111**, 190. 1926.

auf einmal vom Rande des Quecksilbers los, sondern durchlaufen die Quecksilberoberfläche bis zum höchsten Punkt des Meniscus und vereinigen sich hier zu einer grösseren Blase, die sich dann losreisst. Bei sehr starker D_k geht die Bläschenentwicklung sehr energisch vor sich und verdunkelt das Bild etwas. Ist der Kommutator in die Kette eingeschaltet, so wird jede Unterbrechung des polarisierenden Stroms von interessanten Erscheinungen begleitet. Die Oberfläche des Quecksilbers erschauert eigenartig und bedeckt sich ganz mit Bläschen. Nach einem Augenblick — sobald der Strom wieder geschlossen ist — säubert sich die Oberfläche von den Bläschen, die sich jetzt zu den Rändern drängen. Bei schwacher D_k äussert sich diese Erscheinung nur wenig, bei Erhöhung der Stromdichte sickert die Lösung in zunehmendem Masse zwischen Glas und Quecksilber ein. Dies hängt offenbar mit der veränderten Oberflächenspannung des Quecksilbers zusammen.

9. Die Wirkung der H^+-Ionenkonzentration auf die Überspannung des Quecksilbers.

Die Beobachtungen der verschiedenen Forscher über die Wirkung der H^+-Ionenkonzentration auf die Wasserstoffüberspannung sind recht widersprechend. Was das Quecksilber betrifft, so steigt nach Tafel[1]) die Überspannung am Quecksilber mit Verringerung der H_2SO_4-Konzentration. Glasstone behauptet[2]), die Veränderung der H_2SO_4-Konzentration in den Grenzen von $^1/_{55}$ norm. bis 6 norm. ziehe nur eine unbedeutende Veränderung der Überspannung nach sich. Heyrowsky und Herasymenko[3]) dagegen behaupten, die Spannung

Tabelle 4. Spannungswerte in H_2SO_4-Lösungen verschiedener Konzentrationen.

In 1 norm. H_2SO_4		In 0·1 norm. H_2SO_4		In 0·01 norm. H_2SO_4	
D_k Amp./cm²	Spannung in Volt	D_k Amp./cm²	Spannung in Volt	D_k Amp./cm²	Spannung in Volt
0·001	1·005	0·001	1·020	0·001	1·060
0·002	1·050	0·002	1·090	—	—
0·003	—	0·003	1·105	—	—
0·005	1·100	0·005	1·125	0·005	1·230
0·010	1·130	0·010	1·160	0·010	1·260
0·020	1·175	0·020	1·225	—	—
0·030	1·190	0·030	1·245—1·270	—	—

[1]) J. Tafel, Z. physikal. Ch. **50**, 641. 1905. [2]) S. Glasstone, J. chem. Soc. London **125**, 2646. 1924. [3]) J. Heyrovsky, Rec. Trav. chim. **44**, 499. 1925. P. Herasymenko, Rec. Trav. chim. **44**, 503. 1925.

der Quecksilberkathode bei sehr geringer Stromdichte hänge stark von der H^+-Ionenkonzentration ab: sie nehme zu mit Verminderung der $[H]$. Bowden[1]) erklärte diese Verschiedenheiten damit, dass die H^+-Ionenkonzentration sehr verschieden auf die Überspannung der Quecksilberkathode wirkt, je nach der Stromdichte, bei welcher die Polarisation vor sich geht. Die Frage nach dem Einfluss der H^+-Ionenkonzentration auf die Depolarisation der Quecksilberkathode wurde bisher ziemlich vernachlässigt, nur Newbery[2]) führt Ergebnisse über das Potential in 1 norm. H_2SO_4 und $NaOH$ an; die Potentialwerte im Falle der $NaOH$ erwiesen sich als bedeutend höher.

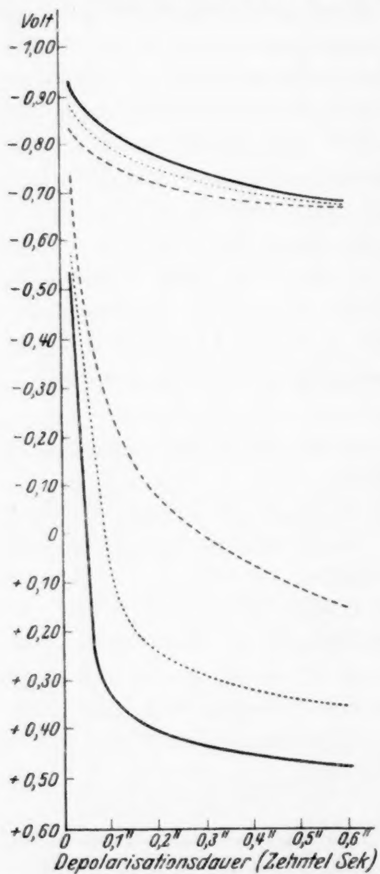


Fig. 8. Die Wirkung der H^+-Ionenkonzentration auf den Depolarisationsgang der Quecksilberkathode. Obere Kurven in Wasserstoff. Untere Kurven in Luft. --- in 1 norm. H_2SO_4, ······ in $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4, —— in $^1/_{100}$ norm. H_2SO_4.

Im folgenden wurde die Polarisation des Quecksilbers ausser in 1 norm. H_2SO_4 noch bei den Konzentrationen 0·1 norm. und 0·01 norm. studiert. Es ergibt sich, dass die Spannung mit Verminderung der H^+-Ionenkonzentration zunimmt (Tabelle 4, S. 337).

Die Schwankungen der Spannung in 0·1 norm. und 0·01 norm. H_2SO_4 sind bedeutend grösser als in 1 norm. H_2SO_4; bei $D_k = 0{\cdot}01$ Amp./cm² erreichen sie manchmal 0·02 Volt. Wir nehmen an, dass der Widerstand der Flüssigkeitssäule zwischen Quecksilberoberfläche und dem Ende des Kapillarhebers nicht ohne Einfluss auf die Spannung ist. Die von Bowden[3]) untersuchten Lösungen zeigen durchweg noch

[1]) F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. **24**, 473. 1928. [2]) E. Newbery, J. chem. Soc. London **109**, 1051, 1107, 1359. 1916. [3]) F. P. Bowden: Trans. Faraday Soc. **24**, 473. 1928.

höhere Potentiale als die unseren. Die Mehrzahl seiner Lösungen enthält jedoch noch Neutralsalze, die vielleicht ebenfalls die Überspannung beeinflussen.

Aus Fig. 8 ist ersichtlich, dass das Potential und somit auch die Depolarisationsgeschwindigkeit unter Luft mit Abnahme der H^+-Ionenkonzentrationen zunimmt, unter Wasserstoff dagegen der umgekehrte Effekt eintritt. In letzterem Falle ist der Unterschied in den Depolarisationskurven bei verschiedener Stromdichte sehr gering: bei 0·1 norm. und 0·01 norm. H_2SO_4 berühren sich die Schwankungsgrenzen des Potentials beinahe. Alle Unterschiede im Verhalten des Potentials in Luft und in Wasserstoff sind auch bei Lösungen mit geringerer H^+-Ionenkonzentration vorhanden, desgleichen Rühreffekte und Kapillarerscheinungen: nur sind letztere stärker ausgeprägt, was mit der Grösse des Potentialsprungs in diesen Lösungen zusammenhängen mag.

10. Niedrige Überspannung.

In manchen Fällen verläuft die Polarisation des Quecksilbers ganz anders, als es in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde. 1. haben Potential und Spannung zu beliebigen Zeiten nach Unterbrechung des polarisierenden Stroms einen viel geringeren Wert als gewöhnlich; 2. ist der Charakter der Spannungsänderung unter dem Einfluss verschiedener Faktoren ein ganz anderer; während der Polarisation vergrössert sich die Spannung sehr langsam. Sie erreicht ihren Grenzwert erst nach 20 bis 30 Minuten (siehe Fig. 9). In Luft tritt fast keine Erhöhung des Potentials ein; es bleibt stets auf einem niedrigen Wert

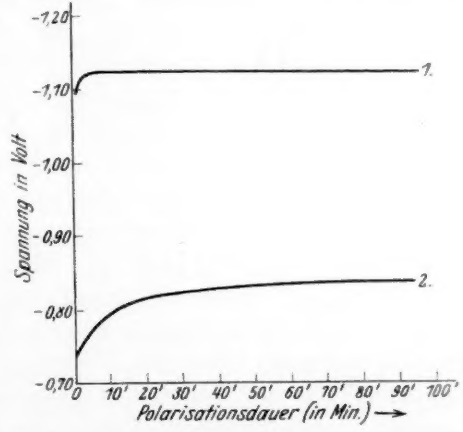


Fig. 9. *1.* „Hohe“ Überspannung. *2.* „Niedrige“ Überspannung.

stehen. Das Durchmischen der Lösung unter Luft wirkt wohl auf das Potential ebenso ein wie bei hoher Überspannung, auf die Spannung hingegen wirkt es nicht. Die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte ist dieselbe wie bei hoher Überspannung, die Span-

nungen zeigen jedoch nicht die Reproduzierbarkeit wie wir sie früher gefunden haben. Dies ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass sich die Spannung dauernd verändert.

Die Oberflächenerscheinungen unterscheiden sich beträchtlich von denen, die bei hoher Überspannung beobachtet wird. Zunächst fällt es auf, dass sich die Bläschen auf der ganzen Oberfläche bilden. Die Bläschen sitzen auf dem Quecksilber in einer viel breiteren Basis an als bei hoher Überspannung und reissen sich nur schwer von der Kathode los. Ein Zittern der Quecksilberoberfläche bei Stromunterbrechung durch den Kompensator wird nicht beobachtet. Interessant ist es, dass die Wasserstoffbläschen desto fester an der Kathode kleben, je dichter diese damit bedeckt und je geringer die Spannung ist. Mit wachsender Spannung treten die Bläschen an der Elektrode immer mehr zurück, um schliesslich beim Höchstwert der Spannung ganz zu verschwinden. Die letzten Bläschen befinden sich stets am Rand des Meniscus. Der dann sich ergebende Höchstwert der Spannung ist identisch mit der hohen Überspannung. Je grösser die Stromdichte ist, desto rascher vollzieht sich dieser Übergang. Bei Stromdichten, die höher als 0·025 Amp./cm² waren, wurde niedrige Überspannung überhaupt nicht beobachtet. Erhöht man die Stromdichte für 2 bis 3 Minuten, z. B. bis 0·050 Amp./cm², dann bleibt die Elektrode bei Rückkehr zu kleiner Stromdichte im Zustand der hohen Überspannung. Je niedriger die Spannung ist und je dichter die Quecksilberoberfläche mit Bläschen bedeckt ist, desto länger muss die Kathode bei grosser D_k polarisiert werden, damit sie beim Übergang zu kleiner D_k im Zustand der hohen Überspannung verharrt. Wenn sich auf der Elektrode einmal hohe Überspannung eingestellt hat, bleibt sie auch bei kleiner Stromdichte bestehen. Eine derartige Elektrode kann nur dann wieder auf niedrige Überspannung gebracht werden, wenn man sie 10 bis 12 Stunden nach der Polarisation stehen lässt. Die Ursachen des Auftretens der niedrigen Überspannung sind noch nicht geklärt. Folgende Tatsachen könnten zur Deutung herangezogen werden: die niedrige Überspannung erscheint sehr selten unter Wasserstoff und ist dann sehr unbeständig, d. h. sie dauert selbst bei mässigen Stromdichten ($D_k \approx$ 0·01 Amp./cm²) nicht länger als 5 bis 10 Minuten; auch sonst sind die Kennzeichen der niedrigen Überspannung weniger ausgesprochen, die Spannung ist etwas höher und die Bläschen sind verhältnismässig spärlich über die Kathode verbreitet. Meist zeigt die Kathode niedrige Überspannung, wenn sie länger als 24 Stunden nach

vorangegangener Polarisation in der Lösung steht. Ist das Quecksilber vorher nicht polarisiert worden, zeigt es selten niedrige Überspannung. Eine vorübergehende niedrige Überspannung kann erzielt werden, wenn man vorher Quecksilberionen an der Quecksilberkathode abscheidet; bei der nachfolgenden Wasserstoffentwicklung stellt sich zuerst niedrige Überspannung ein, die bald darauf in hohe übergeht, ferner kann auch eine niedrige Überspannung dadurch hervorgerufen werden, dass man nach Unterbrechung der Polarisation die Lösung abgiesst und die Quecksilberkathode 15 bis 20 Minuten mit der Luft in Berührung stehen lässt. Bei der nachfolgenden Polarisation verbleibt das Quecksilber einige Minuten in niedriger Überspannung. Es liegt der Gedanke nahe, für die niedrige Überspannung die Anwesenheit von Quecksilbersalzen oder Oxyden verantwortlich zu machen, die sich durch irgendwelche Umstände gebildet haben. Diese Stoffe erleichtern also die Wasserstoffentwicklung. Wenn sie einmal vernichtet worden sind, werden sie sehr langsam wiederhergestellt. Auch Newbery[1]) und Glasstone[2]) bringen die Erscheinung der niedrigen Überspannung am Quecksilber mit dem Vorhandensein von Quecksilberverbindungen in Zusammenhang.

11. Schlussfolgerungen.

Es hat sich gezeigt, dass Spannung und Potential der Quecksilberkathode beinahe gar nicht miteinander in Beziehung stehen: der Depolarisationsvorgang ist fast unabhängig von der Spannung (wir schliessen hierbei die in der Luft beobachteten Erscheinungen aus). Diese Tatsachen kommen in den Kurven 1 und 2 in Fig. 2 zum Ausdruck. Man könnte meinen, dass die rückwirkende EMK der Elektrode im Moment des Stromdurchgangs (die wahre Überspannung) sich bei veränderter Stromdichte beinahe nicht ändert, und dass die Änderungen der Spannung ausschliesslich auf den Ohmschen Widerstand der Kathodengrenzschicht zurückzuführen sind. Diese Annahme scheint uns um so wahrscheinlicher, als auf der völlig glatten Oberfläche des Quecksilbers sich leicht ein zusammenhängender Gasfilm bilden kann. Einen Beitrag zu dieser Frage liefern die Versuchsergebnisse über die Wiederherstellung der Spannung, die zeigen, dass die Spannung innerhalb von 0·025 Sekunden ihren alten Wert voll erreicht hat. Wenn wir den Fall mit $D_k = 0{\cdot}010$ Amp./cm² näher ins Auge fassen, so ergibt sich, dass zur Wiederherstellung der Spannung durch

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

1 cm² der Kathodenoberfläche 0·01 · 0·025 Coulomb Elektrizität gehen müssen. Zur Ausbildung einer einatomigen Schicht sind für die gleiche Fläche $2 \cdot 10^{-3}$ Coulomb erforderlich. Hieraus würde folgen, dass die Spannung bereits wiederhergestellt ist, ehe sich eine einatomige Schicht von Wasserstoff völlig ausbilden konnte. Man kann daher kaum von der Bildung eines isolierenden Gasfilms sprechen. Es ist eher anzunehmen, dass die Spannung des Quecksilbers vollständig bestimmt wird durch die rückwirkende EMK der Kathode, die bedingt ist durch den auf der Oberfläche des Quecksilbers adsorbierten, elektrochemisch aktiven — wahrscheinlich atomaren — Wasserstoff, wie es KNOBEL[1]) bereits vermutete. Die Vereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen verläuft augenscheinlich am Quecksilber so langsam, dass sie dem Entladungsprozess der H^+-Ionen nicht nachkommt, so dass sich atomarer Wasserstoff an der Oberfläche des Quecksilbers ansammeln kann, und dieser ein hohes negatives Potential verleiht. Diese Ansicht steht im Einklang mit den Beobachtungen BONHOEFFERS[2]), der gezeigt hat, dass Metalle mit grosser Wasserstoffüberspannung die schwächste katalytische Wirkung auf die Reaktion $2H \rightarrow H_2$ zeigen, während Metalle mit geringer Überspannung einen sehr hohen katalytischen Effekt haben.

Es ist bekannt, dass der Polarisationsvorgang am Quecksilber nach der Gleichung $E = a + b \log D_k$ verläuft. Diese Tatsache im Zusammenhang mit der geringen Polarisationskapazität des Quecksilbers legt den Gedanken nahe, es spiele sich auf dem Quecksilber sozusagen in reinster Form jener Vorgang, auf dem die Polarisation beruht, nämlich verlangsamte Molekülbildung des an der Kathode entwickelten atomaren Wasserstoffs, ab. Gleichzeitig fallen beim Quecksilber auch die Komplikationen weg, wie sie bei anderen Metallen durch das Hineindiffundieren des Wasserstoffs gegeben sind. Wenn die Spannung tatsächlich eine rückwirkende EMK der Elektrode ist — bedingt durch das Ansammeln des atomaren Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche —, so wird das Fehlen des Zusammenhangs zwischen Spannung und Potential, d. h. die Unabhängigkeit des Depolarisationsvorgangs von der Stromdichte verständlich. Die Schicht des atomaren Wasserstoffs auf der Quecksilberoberfläche ist so gering, dass sie nur bei Stromdurchgang vorhanden ist, bei Unterbrechung des Stroms tritt nach weniger als 0·01 Sekunden ein Zustand ein, der durch einen

---

[1]) M. KNOBEL, J. Am. chem. Soc. **46**, 2613. 1924. [2]) K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. **113**, 199. 1924.

bestimmten Grad der Molekülbildung des atomaren Wasserstoffs gekennzeichnet ist. Dieser Zustand ist unabhängig von der vorangegangenen Polarisationsstromstärke. Die weitere Depolarisation kann nicht mehr allein auf die Rekombination der H-Atome zurückgeführt werden, sondern sie muss durch andere, uns noch unbekannte Einflüsse verursacht werden. Die Durchmischungsexperimente mit vorher polarisiertem Quecksilber sprechen dafür, dass sich in den inneren Metallschichten während der Polarisation irgendein Stoff ansammelt, der das Elektrodenpotential sprunghaft erhöht, wenn er an die Oberfläche des Elektrodenmetalls gerät. Möglicherweise hängt der zweite Teil der Depolarisation nicht mehr mit dem Verschwinden des atomaren Wasserstoffs zusammen, sondern ist zurückzuführen auf den Verbrauch eines elektroaktiven Stoffs, der während der Polarisation in das Metall eingedrungen ist. Bowden[1]) behauptet, es scheide sich auf der Quecksilberkathode während der Elektrolyse allmählich eine Reihe von Metallen ab, die als zufällige Verunreinigungen vorhanden seien, z. B. *Na*, *Mg*, *Al*, *Zn*, *Pb* und *As*. Nach seiner Berechnung würde bereits eine Menge von 10^{-7} Grammäquiv. genügen, um den Verlauf der Quecksilberdepolarisation zu beeinflussen. Um diese Erscheinungen auszuschliessen, müsse man, seiner Meinung nach, die Reinigung der Stoffe und die Elektrolyse in Quarzgefässen vornehmen. Es ist erstaunlich, dass bereits nach den ersten Minuten der Elektrolyse das Quecksilber sich so reichlich mit *Na* oder *Mg* sättigt, dass der Depolarisationsgang dadurch mitbestimmend wird. Die geringe Polarisationskapazität des Quecksilbers hängt offenbar damit zusammen, dass sich der für die Polarisation massgebende elektroaktive Stoff nur in sehr geringen Mengen ansammeln kann. Die Rührversuche zeigen, dass die geringsten Sauerstoffmengen genügen, um jenen Stoff zu vermindern. Solche Bedingungen liegen bei anderen Metallen nicht vor. Newbery[2]) und Mac Innes[3]) suchten die Hauptursache der Unbeständigkeit von Spannung und Potential in den schroffen Veränderungen der Oberflächenspannung. Wir nehmen an, dass die unbedeutenden Schwankungen unter Wasserstoff ebenfalls hierauf zurückzuführen sind.

Es ist bemerkenswert, dass die Depolarisationskurven für 0·001 und 0·01 Amp./cm² trotz gleicher Sauerstoffzufuhr verschieden sind. Diese Tatsache kann als ein solcher Oberflächeneffekt gedeutet werden.

---

[1]) F. P. Bowden, Trans. Faraday Soc. **23**, 571. 1927. [2]) E. Newbery, J. Am. chem. Soc. **42**, 2007. 1920. [3]) D. Mac Innes und L. Adler, J. Am. chem. Soc. **41**, 194. 1919. **42**, 2233. 1920.

Die Oberflächenerscheinungen, die wir an Quecksilberkathoden bei der Polarisation beobachten konnten, bestätigen den engen Zusammenhang von Überspannung und Oberflächenbeschaffenheit.

Zusammenfassung.

1. Das Quecksilber zeigt zwei Arten von Überspannung, die sich sowohl durch ihre Grösse, als auch durch den Charakter ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren unterscheiden.

2. Ein dritter von Newbery entdeckter Überspannungstypus — die Nullüberspannung — existiert nicht; diese Beobachtung Newberys ist offenbar auf Mängel seiner Methode zurückzuführen.

3. Geringe Spuren von Sauerstoff in der Lösung beschleunigen die Depolarisation des Quecksilbers. Dabei wird das normale Bild des Vorgangs verzerrt.

4. Sowohl Spannung als auch Potential steigen unter Wasserstoff mit der Stromdichte. Dies wurde im Gebiet von 0·001 bis 1·000 Amp./cm² Stromdichte gefunden.

5. Bereits die Abscheidung einer geringeren Menge Wasserstoff, als sie zur Ausbildung einer einatomigen Schicht nötig ist, genügt, um die Spannung wiederherzustellen. Diese Tatsache spricht entschieden gegen die Annahme eines Gasfilms.

6. Die Depolarisationsgeschwindigkeit hängt nicht mehr von der Stromdichte ab (nach 0·008 Sekunden, vom Moment der Stromunterbrechung an gerechnet).

7. Die in 3., 4., 5. und 6. angeführten Tatsachen bestätigen die geringe Polarisationskapazität des Quecksilbers.

8. Spannung und Stromdichte hängen durch eine logarithmische Beziehung zusammen. Die Ursache der Polarisation des Quecksilbers ist in der Ansammlung von atomarem Wasserstoff an der Grenzfläche zu suchen. Diese Wasserstoffansammlung ist durch das geringe katalytische Vermögen des Quecksilbers zur Vereinigung von H-Atomen bedingt. Ferner liegen bei Quecksilber die Verhältnisse einfacher als bei anderen Metallen, da hier das Eindringen von Wasserstoff in das Metall und die chemische Hydridbildung wegfällt.

9. Mit abnehmender H^+-Ionenkonzentration steigt die Spannung der Kathode und sinkt ihre Depolarisationsgeschwindigkeit. Bei Anwesenheit von Sauerstoff führt die Verminderung der H^+-Ionenkonzentration ebenfalls zu einer Beschleunigung der Depolarisation.

Moskau, Laboratorium für physikalische Chemie der I. Staatsuniversität.

Zur Frage über die Natur der elektrolytischen Dissoziation.

Von

Mark Rabinowitsch.

(Eingegangen am 18. 12. 29.)

Gegenüber dem zur Zeit vorliegenden Tatsachenmaterial erscheint die Vorstellung über vollständige Ionisation starker Elektrolyte nicht stichhaltig, und die rein elektrostatische Behandlung der elektrolytischen Dissoziation als der Natur der Erscheinung nicht entsprechend. Eine einheitliche Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen, festen Elektrolyten und Lösungen rückt den Einfluss der Molekularpolarisation bzw. der intramolekularen Ionisation auf die Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation in den Vordergrund. Dies erlaubt, die Rolle der Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösungsmittel neuartig zu begründen, wobei im Falle der Lösungen auch die chemische Gegenwirkung der Lösungskomponenten sich berücksichtigen lässt. Die aus den entwickelten Ausführungen sich ergebende Interpretation der sogenannten anomalen elektrischen Leitfähigkeit führt zu einer Annahme, dass in Lösungen zwei Arten des Leitungsmechanismus vorliegen: Ladungsübertragung mittels Ionenwanderung durch die Lösung, die in verdünnten Lösungen überwiegt und mittels Ionenplatzwechsel im Innern eines komplexen Molekülaggregats, analog der Ionenleitfähigkeit in Kristallen, welche hauptsächlich in konzentrierten Lösungen statthat.

Die Schwierigkeiten, denen die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation begegnet, zu überwinden, bestrebten viele Theorien. Als letzte und präziseste unter ihnen ist die bekannte Theorie von Debye-Hückel[1]) zu nennen. Die Anwendbarkeit dieser Theorie ist aber auf das Gebiet grosser Verdünnungen beschränkt. Und zwar wird ihr Anwendungsgebiet um so mehr in der Richtung grösserer Verdünnungen verschoben, je kleiner die DK des Lösungsmittels ist[2]).

Bekanntlich ist die Debye-Hückelsche Theorie auf Grund einer den meisten modernen Theorien der elektrolytischen Dissoziation gemeinschaftlichen Annahme entwickelt worden, nach der die starken Elektrolyte in Lösung vollkommen in Ionen gespalten sind. Viele Forscher scheinen dazu geneigt zu sein, diese Grundannahme nicht nur noch im Gebiet der konzentrierten Lösungen bestehen zu lassen, sondern sie auch auf die starken Elektrolyte im Schmelzfluss zu über-

---

[1]) Siehe z. B. E. Baars in Geiger und Scheel, Handb. d. Physik **13**, 397. 1928.

[2]) Siehe z. B. P. Walden und G. Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929, auch J. W. Williams, Chem. Ztrblt. **1929**, II, 971. J. Am. chem. Soc. **51**, 1112. 1929.

tragen. Neuerdings wurde von N. Bjerrum[1]) in seinem sehr interessanten Vortrag sogar betont, „dass typische Eigenschaften der Salze ... zur Annahme vollständiger Ionisation in allen drei Aggregatzuständen führen". Die Annahme der vollständigen Ionisation hat sich für die moderne Theorie der starken Elektrolyte sehr erfolgreich und fruchtbar erwiesen. Aber es darf dabei nicht unbeachtet bleiben, dass zur Zeit ein grösseres Versuchsmaterial vorliegt, das mit ausreichender Beweiskraft für die Existenz von undissoziierten Molekülen auch in Lösungen starker Elektrolyte spricht[2]). Während der grossen Entwicklungsperiode der Lehre über die elektrolytische Dissoziation spielt die DK des Lösungsmittels eine ganz hervorragende Rolle, und zwar kommt ihr bei allen hier in Betracht kommenden Ausführungen dieselbe physikalische Bedeutung zu, wie in der Formel des Coulombschen Gesetzes.

Aber bekanntlich gibt es heute noch keine elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation, die sich in einem grossen Konzentrationsgebiet anwenden liesse, und wir glauben fragen zu dürfen, ob überhaupt die rein elektrostatische Behandlung der elektrolytischen Dissoziation der Natur der Erscheinung entspricht. Eine solche Fragestellung ist nicht neu. Wir finden sie z. B. in der bekannten Arbeit von A. Hantzsch[3]) und interessanten Abhandlungen von K. Fredenhagen[4]). Beide Forscher begnügen sich nicht mit den herrschenden rein physikalischen Gesichtspunkten auf den Vorgang der elektrolytischen Dissoziation, und sind bestrebt, auch Verwandtschaftsfaktoren, also die chemischen Eigenschaften der Komponenten des elektrisch leitenden Systems in Betracht zu ziehen. Wir möchten noch besonders die Arbeiten von C. Drucker[5]) hervorheben, die mit Erfolg danach streben, durch Berücksichtigung des Auftretens komplexer Konstitution und konzentrationsvariabler Dissoziation, also chemischen Eingriffs, auch die aus dem Rahmen der klassischen Theorie ausfallenden Tatsachen, der Theorie zu unterordnen.

---

[1]) N. Bjerrum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1093. 1929. [2]) Siehe z. B. W. Nernst, Z. Elektrochem. **33**, 428. 1927. S. M. Naudé, Z. Elektrochem. **33**, 532. 1927. K. Fajans, Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. Z. Elektrochem. **34**, 1, 502. 1928. Auch W. Birkenstock, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 432. 1928. Niess, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 447. 1928. McBain und Rysselberge, J. Am. chem. Soc. **50**, 3009. 1928. [3]) A. Hantzsch, Z. Elektrochem. **29**, 221. 1923. **30**, 194. 1924. [4]) K. Fredenhagen, Ann. Physik (4) **17**, 285, 332. 1905. Z. physikal. Ch. **98**, 38. 1921. **128**, 1, 239. 1927. **134**, 33. 1928. **140**, 435. 1929. [5]) Siehe z. B. C. Drucker, Z. Elektrochem. **11**, 211. 1905. **17**, 398. 1911. **19**, 797. 1913, und besonders **28**, 463. 1922.

Im folgenden möchten wir uns erlauben, auf von uns gelegentlich mancher experimentellen Publikationen[1]) schon zum Teil geäusserte Gedanken zurückzukommen und Anschauungen zu entwickeln, die die Rolle der chemischen Faktoren im Vorgang der elektrolytischen Dissoziation von neuem hervorheben und dabei die Rolle der DK auf neue Art begründen.

Die intramolekulare Ionisation.

J. J. THOMSON[2]) hat als erster darauf hingewiesen, dass man für viele Stoffe in den Molekülen eine Ladungsverschiebung anzunehmen hat, die den Atomen bzw. Atomgruppen schon im ungespaltenen Molekül Ionencharakter erteilt.

Forschungen des letzten Dezenniums auf dem Gebiet der Atom- und Molekülphysik erlauben die Annahme der intramolekularen Ionisation zu den sichersten Ergebnissen der modernen Atomistik zu zählen. Dazu haben insbesondere verallgemeinernde Ausführungen von K. FAJANS[3]) und G. LEWIS[4]) beigetragen.

Die intramolekulare Ionisation kennzeichnet die Polarität einer Verbindung, als deren Mass das elektrische Moment der Moleküle angesehen werden muss. Letzteres ergibt sich, nach Ausführungen von J. J. THOMSON und bekannten Arbeiten von DEBYE[5]), aus den Werten der molekularen Polarisation, welche bekanntlich nach der LORENTZ-LORENZschen Gleichung aus Angaben für die DK berechnet wird.

Es fällt schwer, wie es z. B. eingehend L. EBERT[6]) gezeigt hat, aus der gesamten Molekularpolarisation eben jenen Teil herauszuschälen, welcher durch den intramolekularen Ionisationsvorgang bedingt ist, und deshalb können nicht immer die ermittelten elektrischen Momente genügend genau den Grad der Polarität von Molekülen wiedergeben.

Aber für Vergleichszwecke, z. B. zur Ermittlung der Richtung des Polaritätsgangs im Bereich einer chemischen Reihe, darf wohl die DK selbst als Kennzeichen der Polarität dienen.

Hieraus ergibt sich für die DK eine physikalische Bedeutung, die verschieden ist von der, die ihr aus dem COULOMBschen Gesetz

---

[1]) Vgl. z. B. M. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. **132**, 83. 1928. [2]) J. J. THOMSON, Phil. Mag. **27**, 763. 1914. [3]) K. FAJANS, Naturw. **11**, 165. 1923. [4]) G. LEWIS, Valence and the structure of Atoms and Molecules. New York 1923. [5]) Vgl. z. B. GEIGER und SCHEEL, Handb. d. Physik **22**, 482. 1926. [6]) L. EBERT, Z. physikal. Ch. **113**, 1. 1924. **114**, 430. 1925.

zukommt, und man darf erwarten, dass diese Bedeutung der DK in sich jene physikalisch-chemischen Eigenschaften der Moleküle bürgt, die vor allem für den Ionisationsvorgang massgebend sind.

Die elektrostatischen Theorien der elektrolytischen Dissoziation behandeln das Verhalten der in Lösung schon fertig vorliegenden Ionen und lassen die Frage nach der Ursache des Auftretens von Ionen unbeachtet. Wir nehmen an, dass der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation schon im Innern der ungespaltenen Elektrolytmoleküle beginnt, darin sehen wir den physikalisch-chemischen Sinn der intramolekularen Ionisation und, um von diesem Standpunkt aus nach der Natur der elektrolytischen Dissoziation zu suchen, wollen wir die Erscheinung für reine Stoffe im flüssigen und festen Aggregatzustand, und dann auch für sie in Lösung einheitlich zu verfolgen versuchen.

Die elektrische Leitfähigkeit reiner Elektrolyte und ihrer Lösungen.

Das verschiedene Verhalten chemisch verwandter Stoffe in bezug auf ihre Neigung zur elektrolytischen Dissoziation könnte nur eine Grösse einwandfrei wiedergeben, das wäre die Ionenkonzentration. Aber bekanntlich besitzen wir keine Methode, um die Ionenkonzentration im ganzen Konzentrationsbereich der Lösungen oder gar für reine Stoffe zu messen. Deshalb bleibt für unsere Vergleichszwecke nichts anderes übrig, als in den Grenzen einzelner chemischer Reihen die Grössen der elektrischen Leitfähigkeit zusammenzustellen. Vielleicht wird bei vergleichbaren Bedingungen und im Bereich chemischer Reihen der Gang der elektrischen Leitfähigkeit auch den Gang der Ionenkonzentration bzw. des Dissoziationsgrades wiedergeben. Inwiefern dies wahrscheinlich ist, soll aus den Ergebnissen unserer Zusammenstellungen geschlossen werden.

a) Geschmolzene Salze.

Die reinen Flüssigkeiten wollen wir bei gleichen Temperaturen und am Schmelzpunkt vergleichen.

Für die Leitfähigkeit einer grösseren Zahl geschmolzener Salze liegen zur Zeit sehr präzise Messungen vor, z. B. von R. Lorenz[1]), Biltz[2]), Tubandt[3]) und Jäger und Kapma[4]). Wichtiges und syste-

[1]) R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II, S. 182. Halle a. S. 1905. [2]) Biltz, Z. anorg. Ch. **120**, 71. 1921. **126**, 39. 1923. **131**, 22. 1923. [3]) Tubandt, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914. [4]) Jäger und Kapma, Z. anorg. Ch. **113**, 27. 1920.

matisch zusammengestelltes Material finden wir in hervorragenden Arbeiten von W. BILTZ. Vor allem wollen wir seine nach dem periodischen System zusammengefassten Tabellen hervorheben, in denen Leitfähigkeitszahlen von Chloriden einer sehr grossen Zahl von Elementen am Schmelzpunkt eingetragen sind. Aus ihnen ist nicht schwierig einen Zusammenhang zwischen Polarität und Leitfähigkeit zu entnehmen, besonders wenn man die Verbindungen einzelner Horizontalreihen ins Auge nimmt. Die Leitfähigkeit nimmt dort stets von links nach rechts ab, also in derselben Richtung, in der auch ihre Salzeigenschaften abgeschwächt werden. Von Interesse ist noch die Art des Ganges der Leitfähigkeit, wie sie BILTZ selbst hervorhebt. In jeder Horizontalreihe findet eine sprunghafte Abnahme der Leitfähigkeit statt, und zwar wird der Ort des Sprunges mit Anstieg der Reihennummer immer mehr nach rechts verschoben, z. B. beim Übergang vom *Li* zum *Be*, vom *Mg* zum *Al* usw. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Gang der Polarität, wenn man ihn nach chemischen Eigenschaften beurteilt. In der Lithiumreihe ist schon am Beryllium eine merkliche Schwächung des elektropositiven Verhaltens und Auftritt von Amphoterie zu vermerken, beim Bor noch mehr, und CCl_4 ist schon eine fast vollkommen homöopolare Verbindung. In der nächsten Reihe können wir wirkliche Schwächung der elektropositiven Natur erst am Aluminium wahrnehmen und das $SiCl_4$ ist noch bei weitem keine stabile homöopolare Verbindung und unterliegt z. B. der hydrolytischen Spaltung.

Will man den Leitfähigkeitsgang mit dem Polaritätsgang vergleichen, wobei die Polaritätsänderungen nach den FAJANSschen Regeln beurteilt sein sollen, so hat man am besten solche chemische Verbindungsreihen zu wählen, in denen das gemeinschaftliche Kation den Untergruppen des periodischen Systems angehört und als Anionen die Halogene figurieren.

Stellt man demgemäss die spezifische Leitfähigkeit der Cadmium-[1]), Thallium-[2]) und Indiumhalogenide[3]) zusammen, so findet man eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit in der Richtung vom Chlorid zum Jodid, die also symbat mit der Deformierbarkeit des Anions verläuft. Aber das als erste Annäherung von FAJANS benutzte Deformationsschema reicht nicht immer aus, um den Gang der elek-

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 582. 1927. [2]) TUBANDT und LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 513. 1914. [3]) BILTZ und KLEMM, Z. anorg. Ch. **152**, 275, 278. 1926.

trischen Leitfähigkeit zu deuten. In den nächsten Tabellen führen wir Zahlen für je drei Halogensalze des Silbers und des Aluminiums an. Neben den Formeln sind die bezüglichen Schmelzpunkte angegeben.

Tabelle 1[1]).

AgCl 455°			*AgBr* 422°			*AgJ* 552°		
t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ
455	3·77	111·5	422	2·75	92·4	552	2·36	99·2
550	4·05	122·0	550	3·00	103·0	554	2·36	99·3
600	4·16	126·5	600	3·08	107·0	600	2·43	103·0

Tabelle 2[2]).

$AlCl_3$ 194°			$AlBr_3$ 97·5°			AlJ_3 191°		
t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ
194	$(0{\cdot}45 \cdot 10^{-6})$	$(15 \cdot 10^{-6})$	97·5	—	—	191	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$
—	—	—	195	$0{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
245	$1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$41 \cdot 10^{-6}$	250	$0{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	246	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$230 \cdot 10^{-6}$

Vergleicht man die Leitfähigkeit der geschmolzenen Silbersalze bei gleichen Temperaturen, so findet man die aus der Deformierbarkeit der Anionen erwartete Abstufung der Leitfähigkeitswerte. Aber am Schmelzpunkt kommt der Leitfähigkeit des Bromids ein Minimum zu. Das gleiche, aber noch viel mehr ausgeprägt, ist an den Aluminiumsalzen wahrzunehmen, wobei in diesem Falle ein Minimum der Leitfähigkeit nicht nur am Schmelzpunkt, sondern auch bei gleichen Temperaturen vorliegt. Es scheint uns, dass der hier geschilderte Leitfähigkeitsgang am besten dadurch erklärt werden kann, dass die Deformationseffekte der angeführten Salze nicht nur durch die Deformierbarkeit der Anionen allein wesentlich beeinflusst sind, sondern dass auch hier die Anionen auf das Kation deformierende Wirkung ausüben. Demnach käme den Bromiden der Silber und Aluminiumsalze gewissermassen ein Polaritätsminimum zu. Damit im Zusammenhang wollen wir darauf aufmerksam machen, dass auch die Schmelzpunkte der betreffenden Bromide zwischen den Schmelzpunkten der Chloride und Jodide liegen. Besondere Beachtung verdient der Gang der Schmelzpunkte für die Aluminiumsalze: der Schmelzpunkt des $AlBr_3$ liegt fast um 100° tiefer als die Schmelzpunkte für das $AlCl_3$ und das AlJ_3.

[1]) Tubandt und E. Lorenz in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Bd. II, S. 1064. 1923. [2]) Biltz und Klemm, loc. cit., S. 275, 278.

Noch deutlicher scheint die gegenseitige Beeinflussung der Ionen an Halogensalzen des zweiwertigen Quecksilbers hervorzutreten[1]. In dieser Reihe steigt die Leitfähigkeit vom Chlorid zum Jodid, also antibat zur Deformierbarkeit der Anionen. Die Schmelzpunkte der Verbindungen dieser Reihe weisen keinen regelmässigen Gang auf, sind verhältnismässig wenig verschieden und besagen wenig über den Polaritätsgang. Gedenkt man aber mancher anderer Eigenschaften der Verbindungen, so fällt es nicht schwer, dem Quecksilberchlorid in der Reihe minimale Polarität zuzuschreiben. Es genügt wohl, auf die grössere Sublimierbarkeit des $HgCl_2$ hinzuweisen. In dieser Reihe müssten wir demnach stärkere deformierende Beeinflussung seitens der Anionen auf das Kation annehmen.

Wir sprachen schon die Vermutung aus, dass im Bereich einer chemischen Reihe grösserer Polarität auch ein grösserer Dissoziationsgrad entsprechen wird. Inwiefern eine solche Annahme den Tatsachen entsprechen würde, wollen wir später aus der gesamten Übersicht unserer Vergleiche schliessen. Inzwischen soll aber damit im Zusammenhang auf den Gang der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit in den erwähnten Reihen der Quecksilber- und Indiumsalze aufmerksam gemacht werden. Der Temperaturkoeffizient ist in den in Betracht kommenden Verbindungsreihen um so kleiner, je grösser die Leitfähigkeit der Verbindung ist, wobei den am besten leitenden Verbindungen sogar negative Temperaturkoeffizienten entsprechen.

In der Indiumreihe besitzt das $InCl_3$ die grösste Leitfähigkeit und das InJ_3 die kleinste. Dabei ist der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit für das $InCl_3$ negativ, für die anderen Salze positiv. In der Quecksilberreihe leitet das HgJ_2 am besten, und nur ihm kommt dort ein negativer Temperaturkoeffizient zu. Ein solcher Sachverhalt kann unseres Erachtens nur folgendermassen erklärt werden. Der Temperaturgang der elektrischen Leitfähigkeit wird durch die Änderung zweier Eigenschaften beeinflusst: des Dissoziationsgrads und der Ionenbeweglichkeit. Auf Grund einer Reihe von Tatsachen, auf die wir hier nicht eingehen, können wir annehmen, dass die relative Viscositätsänderung bei Temperaturerhöhung weniger von der vorliegenden Ionenkonzentration abhängt, als der Dissoziationsgrad. Letzterer wird um so mehr abnehmen, je

---

[1] Biltz und Klemm, loc. cit., S. 275, 277, 278.

grösser die Häufigkeit der Zusammenstösse entgegengesetzt geladener Ionen sein wird, also je grösser die gegebene Ionenkonzentration ist. Der negative Temperaturkoeffizient ergibt sich hieraus als Folge dessen, dass der Einfluss der abnehmenden Ionenkonzentration (Dissoziationsgrads) auf die elektrische Leitfähigkeit den Einfluss der zunehmenden Ionenbeweglichkeit übertrifft. Daraus ist verständlich, weshalb der negative Temperaturkoeffizient eben den bestleitenden Verbindungen zukommt, und wir haben somit noch einen Hinweis auf den Zusammenhang zwischen Polarität und Dissoziationsgrad.

Aber nicht immer ergibt uns die Zusammenstellung der elektrischen Leitfähigkeit in chemischen Reihen ein plausibles Bild. Wenden wir uns z. B. zu den Chloriden des Natriums und des Kaliums (Tabelle 3), so können wir nicht ohne weiteres auf Regelmässigkeiten schliessen.

Tabelle 3[1]).

NaF 988°			*NaCl* 800°			*NaBr* 740°			*NaJ* 661°		
t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ
988	3·05	65·8	800	3·54	133	740	2·93	129	661	2·48	136
—	—	—	900	3·77	148	900	3·30	154	900	2·83	171

KF 846°			*KCl* 768°			*KBr* 728°			*KJ* 684°		
t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ	t^0	$\varkappa$	λ
846	2·04	61·8	768	2·12	103	728	1·61	90	684	1·31	88·8
—	—	—	800	2·19	108	810	1·78	103	810	1·55	111
—	—	—	850	2·30	116	860	1·87	110	—	—	—

Die spezifische Leitfähigkeit nimmt vom Chlorid zum Jodid ab. Für die Kaliumsalze am Schmelzpunkt nimmt die äquivalente Leitfähigkeit ebenfalls in der gleichen Richtung ab, während aber ihr bei gleicher Temperatur am Bromid ein Minimum zuzukommen scheint. Ein anderes Verhalten scheint für die Natriumsalze vorzuliegen. Am Schmelzpunkt liegt die äquivalente Leitfähigkeit des Bromids zwischen der des Chlorids und Jodids, bei gleicher Temperatur nimmt sie vom Chlorid zum Jodid zu. Diese Salze zählen zu den typischen heteropolaren Verbindungen und es ist wahrscheinlich, dass wir für sie besonders grosse Ionenkonzentrationen anzunehmen haben. Weiter unten gebrachte Ausführungen werden vielleicht zeigen, dass es Fälle

[1]) W. Biltz und W. Klemm, Z. anorg. Ch. **152**, 273, 277. 1923.

gibt, in welchen auf die Leitfähigkeit neben dem Dissoziationsgrad und der Viscosität noch die Art des Leitfähigkeitsmechanismus von bedeutendem Einfluss sein kann. Vielleicht müsste eben darin der Grund der angeführten Unregelmässigkeit gesucht werden. Aber inzwischen ist es für unsere Hauptannahme über den Zusammenhang zwischen Polarität und Dissoziationsgrad wichtig, die Sonderstellung der Fluoride in den in Betracht kommenden Reihen hervorzuheben. Die äquivalente elektrische Leitfähigkeit des *NaCl*, *NaBr* und *NaJ* am Schmelzpunkt ist wenig verschieden. Dagegen aber beträgt die des *NaF* nur die Hälfte der Leitfähigkeit für das *NaCl*. Ähnliches können wir auch aus dem Verhalten der Kaliumsalze entnehmen. Betrachtet man nun nebenbei die Schmelzpunkte der Verbindungen, so fällt folgendes auf. Die Schmelzpunkte der betreffenden Fluoride und Chloride unterscheiden sich bedeutend mehr, als die Schmelzpunkte anderer benachbarter Salze der angeführten Reihen. Während der Schmelzpunkt des *NaCl* um 60° höher liegt als der des *NaBr*, und der des letzteren um 79° höher ist als für das *NaJ*, unterscheidet sich der Schmelzpunkt des *NaF* von dem des *NaCl* um 188°, der Unterschied ist also mehr als doppelt so gross. Schliessen wir daraus auf besonders grosse Polarität der Fluoride, so können wir vielleicht ihre verhältnismässig kleine Leitfähigkeit auf die durch Assoziation bedingte Verminderung der Ionenkonzentration zurückführen. Dass dem Molekularzustand der Fluoride Sonderstellung zukommen kann, ist bekannt. Es sei nur an die Halogenwasserstoffe erinnert, die sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, mit Ausnahme nur des Fluorwasserstoffs, der flüssig ist. Dazu sei bemerkt, dass Dampfdichtemessungen für *HF* bei 40° doppeltes Molekulargewicht ergeben [also H_2F_2[1])].

Gelegentlich der hier zusammengestellten Leitfähigkeit für eine Reihe geschmolzener Salze wollen wir noch darauf hinweisen, dass zu ähnlichen Schlüssen uns auch die Zusammenstellung unserer[2]) Messergebnisse für eine Reihe dielektrischer Stoffe und die Halogene geführt haben.

b) Feste Elektrolyte.

Unserer Aufgabe folgend, wollen wir uns jetzt zu den festen Elektrolyten wenden. Hier haben wir mit gewissen Schwierigkeiten zu rechnen. Vor allem ist das für uns in Betracht kommende Ver-

[1]) Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 220. Braunschweig 1922.
[2]) Z. physikal. Ch. **119**, 59, 70, 79. 1926.

suchsmaterial klein, wodurch unsere Vergleiche auf ein nur sehr beschränktes Gebiet ausgedehnt werden können. Ferner haben wir zu bedenken, dass wir nach einem Zusammenhang zwischen Molekülbau und elektrolytischer Dissoziation suchen und müssen deshalb darüber klar sein, inwiefern die üblichen Vorstellungen über das chemische Molekül mit den Vorstellungen über einen aus Ionen aufgebauten heteropolaren Kristall vereinbar sind, und schliesslich müssen wir noch dessen bewusst sein, dass die elektrische Leitfähigkeit fester Stoffe ausser von der chemischen Individualität und Temperatur noch von der Beschaffenheit des Kristalls bzw. von dem Verteilungsgrad im Kristallit abhängt, dass also Vergleiche nur an Zahlen durchgeführt werden dürfen, die ähnlich beschaffenen Messobjekten entsprechen.

Diese Schwierigkeiten ins Auge fassend, wollen wir jedoch den Gang der elektrischen Leitfähigkeit für einige chemische Reihen betrachten. Dazu wollen wir betonen, dass für unsere Vergleichszwecke ausser der spezifischen Leitfähigkeit selbst, bei gleicher Temperatur oder in gleicher Entfernung vom Schmelzpunkt, noch der Auflockerungskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Leitfähigkeit des Kristalls zur Leitfähigkeit seiner Schmelze[1]) dienen kann. v. HEVESY[2]) hat unlängst darauf aufmerksam gemacht, dass die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte sich in der Grössenordnung untereinander nur wenig unterscheiden, die elektrische Leitfähigkeit aber der betreffenden Salze im festen Zustand meist sehr beträchtlich verschieden ist. Daraus ist ohne weiteres verständlich, dass der Auflockerungskoeffizient um so grösser erscheinen muss, je grösser die Leitfähigkeit der kristallisierten Verbindung ist.

Stellt man Leitfähigkeitswerte für die festen Silberhalogenide nach bekannten Messungen von TUBANDT und LORENZ[3]) zusammen und fügt ihnen noch interessante Messergebnisse von v. HEVESY[4]) hinzu, die sich auf dieselben Salze bei 18° und −133° C beziehen, so sieht

[1]) Zur Charakterisierung des von ihm eingeführten Begriffs der Auflockerung bezeichnet v. HEVESY (Z. physikal. Ch. **101**, 337. 1922, GEIGER und SCHEEL, Handb. d. Physik **13**, 263. 1928) als Auflockerungsgrad das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze zu der Leitfähigkeit des Kristalls. Wir gebrauchen deshalb für den von uns benutzten Bruch, der dem Auflockerungsgrad reziprok ist, die Bezeichnung „Auflockerungskoeffizient". Vgl. auch M. RABINOWITSCH, Z. anorg. Ch. **129**, 60. 1923. [2]) v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928. Vgl. auch M. RABINOWITSCH, J. Chim. Ukraine **3**, 237. 1928. [3]) TUBANDT und LORENZ, loc. cit. [4]) v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928.

man, dass die Salze im festen Zustand sich im Vergleich zu dem geschmolzenen Zustand entgegengesetzt verhalten.

Ein solcher, dem Verlauf der Ionendeformation symbater Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von Stoffen im festen Zustand scheint für gut leitende Kristalle typisch zu sein. Dies haben wir z. B. im Falle der Halogenide des Thalliums und der 6-Hydrate der Nitrate des *Mn*, *Co*, *Cu* und *Zn*, wie es aus folgendem Gang der Auflockerungskoeffizienten zu sehen ist.

Tabelle 4.

Auflockerungskoeffizienten der *Tl*-Halogenide[1]).

$\alpha_{TlCl} = 6{\cdot}25 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_{TlBr} = 7{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_{TlJ} = 1 \cdot 10^{-2}$.

Auflockerungskoeffizienten der 6-Hydrate der Nitrate[2]).

$\alpha_{Mn} = 37{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_{Co} = 13{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_{Cu} = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_{Zn} = 33{\cdot}4 \cdot 10^{-7}$.

Dass Deformationserscheinungen die Auflockerung der Ionen im Kristall und folglich seine elektrische Leitfähigkeit fördern, hat zuerst K. Fajans betont. Bekanntlich wird der durch Deformation bedingte Beweglichkeitsanstieg zumeist nur des einen der Ionen, also die Unipolarität der Leitfähigkeit, nach Reis[3]) damit in Verbindung gesetzt, dass polarisierbare Ionen zu polarisierenden herübergezogen werden, wobei sich Quasikomplexe bilden. Dabei soll das polarisierbare Ion seine Bewegungsfreiheit einbüssen, das polarisierende Ion dagegen, dem seine entgegengesetzt geladenen Ionennachbarn genommen sind, beweglicher werden.

Sehr eingehend und systematisch hat vor einem Jahr v. Hevesy[4]) den Vorgang der Ionenpolarisation in Kristallen behandelt. Dieser Forscher hat die Platzwechselgeschwindigkeiten der Ionen zusammengestellt und konnte dabei zeigen, wie ein Ion infolge von Polarisation allmählich seine Ioneneigenschaften einbüsst und sich dem Zustand neutraler Atome nähert. Er bezeichnete diesen Vorgang sehr treffend als Entartung der Ionen. Anfangs fördert der Entartungsvorgang die Lockerung und Leitfähigkeit des Kristalls. Allmählich aber beginnen die Eigenschaften des atomaren Zustands zu überwiegen und wir gelangen zu Verbindungen, die in das Gebiet der metallischen Leiter

[1]) Nach Werten von Tubandt und E. Lorenz, loc. cit. 527. [2]) S. Jakubsohn und M. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **116**, 359. 1925. Der Deformationsgang kann nach der Farbe der Salze beurteilt werden. [3]) Reis, Z. Physik **44**, 353. 1927. [4]) v. Hevesy, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928.

gehören (wenn das Kation Entartung erlitt) oder zu den schlecht leitenden Molekülverbindungen zählen (wenn das Anion den Entartungsvorgang vollendet hat).

Die Kenntnis der Deformationserscheinungen führt somit zu einem Bild über den Mechanismus der Ionenleitung in Kristallen. Wie soll nun aber die Leitung in Kristallen behandelt werden, um auch für feste Stoffe den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Molekülbau prüfen zu können? Dafür können wir uns erst dann Antwort verschaffen, wenn wir darüber einigermassen klar geworden sind, inwiefern ein aus Ionen aufgebauter Kristall mit dem was wir unter dem Begriff eines chemischen Moleküls gewöhnlich verstehen, verglichen werden darf.

Denken wir uns einen Einkristall eines typischen heteropolaren Salzes, z. B. $NaCl$ oder KCl, beim absoluten Nullpunkt. Alle Ionen beharren fest auf den ihnen im Gitter zukommenden Plätzen, und es gibt im Einkristall keinen einzigen Ort, wo irgendein Ion dem einen der ihn umgebenden entgegengesetzt geladenen Nachbarionen näher käme als den anderen. In diesem Falle kann der ganze Einkristall als ein einziges grosses „polymerisiertes" Molekül angesehen werden. Dies ist aber wohl nicht statthaft bei einer beliebigen anderen Temperatur, wenn die Ionen sich an der Wärmebewegung beteiligen. Jetzt erscheint in jedem Augenblick eine gewisse Zahl der Ionen, je nach der Temperatur, ausserhalb ihrer normalen Schwingungsamplituden und in Umgebung der gelockerten Stellen bilden sich Ionenpaare bzw. Ionenkomplexe oder Quasikomplexe, wie sie Reis bezeichnet, die je nach der Natur der sie aufbauenden Ionen ein gewisses elektrisches Moment besitzen werden. Unser Kristall können wir in diesem Falle als ein polymerisiertes Molekül ansehen, das sich im Zustand der Dissoziation in einfachere Molekülaggregate befindet.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls hängt von der Zahl der in der Raumeinheit frei beweglichen Ionen ab. Diese wird wahrscheinlich um so grösser sein, je grösser die Lockerung und je kleiner die Bewegungshemmung der Ionen ist, infolge der „Quasikomplexbildung", bzw. je grösser das Moment der Komplexe und folglich ihre Neigung zur Dissoziation. Bei grosser Deformation und grosser Lockerung beeinträchtigt die geringe Dissoziation der „Quasikomplexe" nur wenig die Leitfähigkeit, und wir erhalten einen symbaten Gang von Leitfähigkeit und Deformation. Bei kleiner Deformation und geringer Lockerung dürfen wir aber das entgegengesetzte er-

warten: dass die Leitfähigkeit um so grösser ausfallen wird, je grösser die Neigung der Komplexe zur Dissoziation ist, also einen antibaten Verlauf von Leitfähigkeit und Deformation.

Das zur Zeit vorliegende Versuchsmaterial ist zu klein, um die soeben entwickelten Vorstellungen richtig prüfen zu können, aber Hinweise, die für die Richtigkeit der gemachten Annahmen sprechen, scheinen jedoch vorzuliegen.

In der Regel ist die elektrische Leitfähigkeit von Salzen im Schmelzfluss um so grösser, je starrer ihre Ionen sind (je kleiner die Deformation), im kristallisierten Zustand aber, für den Fall gut leitender fester Elektrolyten, liegt umgekehrtes Verhalten vor. Ein solcher antibater Verlauf von Leitfähigkeit im Schmelzfluss und im Kristall ist nach unseren Ausführungen nicht mehr zu erwarten, wenn die Deformationswirkungen klein geworden sind. Bekanntlich steigt die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Alkalihalogenide bzw. -nitrate in der Richtung vom *Li* zum *Cs*. Dies scheint für die betreffenden Salze, die durch geringe Deformation gekennzeichnet werden, auch im festen Zustand der Fall zu sein: Der Auflockerungskoeffizient des *NaCl* ($3\cdot3 \cdot 10^{-4}$) ist grösser als der des *KCl* ($1\cdot1 \cdot 10^{-4}$) und ebenfalls für $LiNO_3$ ($1 \cdot 10^{-4}$) grösser als für $NaNO_3$ ($5 \cdot 10^{-5}$)[1]. Ferner wollen wir, auf die Messergebnisse von v. HEVESY hinweisend[2], auf folgendes aufmerksam machen. Bei 18° ist die Leitfähigkeit des *AgJ* fast um 13 mal grösser als die des *AgBr*, welche ihrerseits etwa 90 mal grösser ist als die Leitfähigkeit des *AgCl*. Bei −133° C sind die Verhältnisse aber andere: die Leitfähigkeit des *AgJ* ist nur doppelt so gross, wie die des *AgBr* und die Leitfähigkeit des *AgBr* ist nur um etwa 16 mal grösser als die des *AgCl*. Mit sinkender Temperatur nimmt die Lockerung der Kristalle stark ab und die Deformation beginnt auf die Leitfähigkeit entgegengesetzt zu wirken. Es ist möglich, dass bei noch tieferer Temperatur die Reihenfolge der elektrischen Leitfähigkeit der Silberhalogenide eine Umkehr erfahren wird, so dass die Salze in bezug auf elektrische Leitfähigkeit sich ebenso verhalten werden, wie im Schmelzfluss, d. h., dass das Chlorid besser leiten wird als das Bromid, und letzteres besser als das Jodid.

Obwohl das für Kristalle vorliegende Versuchsmaterial sehr klein ist, glauben wir doch auf Grund der angeführten wenigen Tatsachen

---

[1]) Siehe v. HEVESY in GEIGER und SCHEEL, Handb. d. Physik **13**, 263. 1928.
[2]) Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928.

annehmen zu dürfen, dass die Erscheinungen der Molekularpolarisation für die elektrolytische Dissoziation im kristallinischen Zustand ebenso massgebend sind, wie für den Schmelzfluss.

c) Lösungen.

Im folgenden wollen wir versuchen die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten in Lösung zusammenzustellen. Dabei muss beachtet werden, dass ausser den Deformationswirkungen im Elektrolytmolekül noch die chemische Beeinflussung des Lösungsmittels in Betracht gezogen werden muss. Deshalb sollen die Vergleiche nach folgenden Prinzipien durchgeführt werden. Zuerst werden für je ein Lösungsmittel chemische Reihen von Kationen an Salzen mit gemeinschaftlichem Anion zusammengestellt, dem folgt das gleiche für chemische Reihen von Anionen an Salzen mit gemeinschaftlichem Kation, und zum Schluss werden für je einen ausgewählten Elektrolyten chemische Reihen von Lösungsmitteln untersucht.

Eine Zusammenstellung der äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit bei gleicher Verdünnung und Temperatur für die Alkalibromide[1]) bzw. die Alkalichloride[2]) in Wasser, das $LiCl$, $NaCl$ und KCl in Methylalkohol[3]), das Natrium- und Kaliumacetat in Äthylalkohol[4]), die Alkalichloride in Ameisensäure[5]) und Quecksilberchlorid[6]), als Lösungsmittel, und schliesslich die Alkalijodide in flüssigem NH_3[7]) und SO_2[8]) ergibt, dass die Leitfähigkeit in der Richtung vom *Li*- zum *Cs*-Salz zunimmt, also entgegengesetzt dem Leitfähigkeitsgang der Alkalisalze im Schmelzfluss. Die Reihenfolge der Alkalisalze in Schwefelsäure ist aber eine andere. Leitfähigkeitszahlen für drei Alkalibisulfate in Schwefelsäure aus einer bekannten Arbeit von Bergius[9]) zeigen, dass hier die Leitfähigkeit in der Richtung vom Natrium- zum Rubidiumsalz stark abnimmt.

In diesem Falle liegt dieselbe Reihenfolge vor, wie sie für den Schmelzfluss gefunden wird.

---

[1]) P. Walden, Leitvermögen der Elektrolyte, Bd. II, S. 17 bis 18, nach Messungen von Heydweiller. [2]) P. Walden, loc. cit., S. 23 bis 24, nach Messungen von Heydweiller. [3]) P. Walden, loc. cit., S. 177 bis 181, nach Messungen von Carrara. [4]) P. Walden, loc. cit., S. 195 bis 197, nach Messungen von Völlmer. [5]) P. Walden, loc. cit., S. 217, nach Messungen von Zaninowitsch-Tessarin. [6]) P. Walden, loc. cit., S. 275, nach Messungen von Foote und Martin. [7]) P. Walden, loc. cit., S. 281, nach Messungen von Kraus und Bray. [8]) P. Walden, loc. cit., S. 294, nach Messungen von Walden und Centnerszwer. [9]) Bergius, Z. physikal. Ch. **72**, 338. 1910.

Die Anionenwirkung folgt z. B. aus einer Zusammenstellung von Leitfähigkeitszahlen für gleiche Verdünnung und Temperatur für NaF, $NaBr$, NaJ bzw. KF, KBr, KJ in Wasser[1]), KCl, KBr, KJ in Methylalkohol[2]) und $LiCl$, $LiBr$ in Dimethylpyron[3]).

In diesen Fällen haben wir einen deutlichen Leitfähigkeitsanstieg vom Fluorid bzw. Chlorid zum Jodid.

Anders scheint es aber bei den Salzen mit stark deformierendem Kation zu sein, wie z. B. im Falle mancher Quecksilbersalze in Wasser. Ein Vergleich von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $Hg(CN)_2$[4]) weist eine grosse Leitfähigkeitsabnahme in der Richtung vom Chlorid zum Bromid und vom Bromid zum Cyanid auf.

Es ist von Interesse auf den Leitfähigkeitsgang einiger Säurereihen aufmerksam zu machen. In der Reihe der Essigsäure und der Chloressigsäuren in wässeriger Lösung steigt bekanntlich die Leitfähigkeit in der Richtung von der Essigsäure zur Trichloressigsäure. Dieselben Säuren aber in Schwefelsäure gelöst, erleiden in bezug auf ihre Leitfähigkeit eine Umkehr: die Leitfähigkeit nimmt in der Richtung von der Essigsäure zur Trichloressigsäure ab[5]). Die Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren in wässeriger Lösung wächst vom Fluorwasserstoff zum Jodwasserstoff, aber nur im Falle kleiner, bzw. mässiger Konzentrationen. Bei grösserer Konzentration ist die Reihenfolge eine umgekehrte, wie es eine sehr interessante Arbeit von M. Hłasko und D. Wazewski[6]) gezeigt hat, der wir folgende Zahlen entnehmen.

Tabelle 5.

HCl		HBr		HJ	
m	v	m	v	m	v
7·337	110·8	7·352	106·9	7·118	103·3
5·969	141·1	5·994	137·6	5·999	131·3
4·963	168·9	5·022	164·8	4·996	161·7
3·945	201·1	4·021	198·0	4·002	195·1
3·007	236·4	2·990	237·4	2·984	237·4
1·977	282·0	1·997	282·2	1·994	283·9
0·989	331·7	1·009	334·3	1·005	336·8

Ähnliche Konzentrationsabhängigkeit des Leitfähigkeitsganges liegt auch im Falle der von Adolf J. Rabinowitsch[7]) untersuchten

[1]) P. Walden, loc. cit., S. 17 bis 18, nach Messungen von Heydweiller.
[2]) P. Walden, loc. cit., S. 177 bis 178, nach Messungen von Dempwolff.
[3]) P. Walden, loc. cit., S. 233, nach Messungen von Poma. [4]) P. Walden, loc. cit., S. 57, nach Messungen von Ley. [5]) Bergius, loc. cit. [6]) M. Hłasko und D. Wazewski, Bl. Acad. Pol. Lettres **1928**, 184. [7]) A. J. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. **99**, 338. 1921.

Cadmium- und Zinkhaloide in wässeriger Lösung vor. In verdünnten Lösungen nimmt die Leitfähigkeit der Cadmiumsalze vom Chlorid zum Jodid ab, in konzentrierter Lösung aber steigt sie in dieser Richtung. Das ZnJ_2 leitet in verdünnter Lösung besser als das $ZnBr_2$, in konzentrierter Lösung aber umgekehrt.

Die Tabelle 6 soll die Änderung der Leitfähigkeit illustrieren, die ein Elektrolyt beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen im Bereich einzelner chemischer Reihen derselben erfährt. Unter jedem Lösungsmittel ist seine DK und die bezügliche Messtemperatur eingetragen.

Tabelle 6.

1. *NaJ.*

H_2O[1] $\varepsilon = 80$ $t = 18^\circ$		C_2H_5OH[2] $\varepsilon = 21.7$ (DRUDE) $t = 25^\circ$		C_3H_7OH[3] $\varepsilon = 12.3$ (DRUDE) $t = 20^\circ$		iso-$C_5H_{11}(OH)$[4] $\varepsilon = 5.4$ (DRUDE) $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ	v	λ	v	λ
2	84·1	20	28·2	1034	17·07	1068	4·20
10	94·0	500	40·9	∞	20·3	∞	8·9
20	97·7	—	53·0	—	—	—	—

2. *KAg(CN)₂*[5].

CH_3OH $\varepsilon = 32.5$ (DRUDE) $t = 25^\circ$		C_2H_5OH $\varepsilon = 21.7$ (DRUDE) $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ
128	85·5	128	35·62
256	89·7	256	38·65
512	92·6	512	54·69

3. *KBr*[6].

CH_3OH $\varepsilon = 32.5$ (DRUDE) $t = 25^\circ$		$CH_2OHCHOHCH_2OH$ $\varepsilon = 16.5$ (DRUDE) $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ
16	68·15	16	0·2675
32	75·72	32	0·2665
64	82·30	—	—

4. $N(C_2H_5)_4J$[7].

CH_3NO_2 $\varepsilon = 38.2—39.4$ (WALDEN) $t = 25^\circ$		$C(NO_2)_4$ $\varepsilon = 2.2$ (WALDEN)	$C_6H_5NO_2$ $\varepsilon = 35.5$ (WALDEN) $t = 25^\circ$	
v	λ		v	λ
100	94·1	Gesättigte Lösung praktisch nichtleitend	100	28·49
200	100·5		200	31·39
400	105·9		400	33·50

[1]) P. WALDEN, loc. cit., S. 18, n. Messungen von HEYDWEILLER. [2]) P. WALDEN, loc. cit., S. 196, nach Messungen von SERKOW. [3]) P. WALDEN, loc. cit., S. 207, nach Messungen von DUTOIT. [4]) P. WALDEN, loc. cit., S. 208, nach Messungen von GAGNAUX. [5]) P. WALDEN, loc. cit., S. 180 und 195, nach Messungen von L. W. PISSARJEWSKI. [6]) P. WALDEN, loc. cit., S. 178 und 209, nach Messungen von L. W. PISSARJEWSKI. [7]) P. WALDEN, loc. cit., S. 260, 262.

5. HCl[1]).

$HCOOH$ $\varepsilon = 58{\cdot}5$ (DRUDE) $t = 25^\circ$		CH_3COOH $\varepsilon = 6{\cdot}2$ (DRUDE) $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ
2·93	31·5	98·56	1·78
46·90	33·2	—	—

6. $N(C_2H_5)_4J$[2]).

$(CH_3CO)_2O$ $t = 25^\circ$		iso-$[(CH_3)_2CHCO]_2O$ $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ
400	54·61	500	24·51
800	58·73	1000	27·98
1600	62·02	2000	30·78

7. $N(C_2H_5)_4J$[3]).

CH_3COCH_3 $\varepsilon = 21{\cdot}2$ (WALDEN) $t = 25^\circ$		$CH_3COC_2H_5$ $\varepsilon = 17{\cdot}8$ $t = 25^\circ$	
v	λ	v	λ
512	152·1	631	101·1
1024	167·5	1263	112·9
2048	178·9	2526	122·3

8. $N(C_2H_5)_4J$, $t = 25^\circ$[4]).

CH_3CN $\varepsilon = 35{\cdot}8$ (WALDEN)		C_2H_5CN $\varepsilon = 27{\cdot}2$ (WALDEN)		C_6H_5CN $\varepsilon = 26{\cdot}2$ (WALDEN)	
v	λ	v	λ	v	λ
80	145·6	64	102·0	100	34·26
160	156·4	128	113·7	200	37·62
320	164·7	256	123·4	400	41·47
512	168·9	512	131·5	—	—

9. $N(C_5H_{11})_4J$, $t = 25^\circ$[5]).

CH_2Cl_2 $\varepsilon = 8{\cdot}3$		$CHCl_3$ $\varepsilon = 4{\cdot}95$		CCl_4 $\varepsilon = 2{\cdot}18$	
v	λ	v	λ	v	λ
5	11·0	5	3·6	5	0·024
10	9·8	10	2·0	10	0·020
20	9·1	20	1·2	20	0·014

Eine eingehende Durchsicht der Tabelle zeigt, dass in den Grenzen einzelner chemischer Reihen der Lösungsmittel die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyts mit der DK erheblich abnimmt. Aber dabei muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass beim Vergleich

[1]) P. WALDEN, loc. cit., S. 217, 219. [2]) P. WALDEN, loc. cit., S. 223.
[3]) P. WALDEN, loc. cit., S. 229, 232. [4]) P. WALDEN, loc. cit., S. 239 bis 242.
[5]) P. WALDEN, loc. cit., S. 332.

von Lösungsmitteln aus verschiedenen chemischen Gruppen diese Parallelität mit der DK oft nicht auftritt. So ist z. B. die Leitfähigkeit des $N(C_2H_5)_4J$ in Nitromethan kleiner als in Aceton, obwohl dessen DK grösser ist, das gleiche liegt vor für das $N(C_2H_5)_4J$ in Aceton und Phenylnitril, in Furfurol und Propionaldehyd, in Pyridin und Äthylalkohol (vgl. die Serien 3 und 8 der Tabelle 6 und siehe Tabelle 7).

Tabelle 7. Elektrolyt $N(C_2H_5)_4J$, $t = 25°$.

Furfurol[1] $\varepsilon = 36{\cdot}5-39{\cdot}4$ (DRUDE)		Propionaldehyd[2] $\varepsilon = 18{\cdot}5$		Äthylalkohol[3] $\varepsilon = 21{\cdot}7$		Pyridin[4] $\varepsilon = 12{\cdot}5$	
v	λ	v	λ	v	λ	v	λ
40	37·7	50	67·6	30	24·49	100	27·0
160	42·1	100	79·8	128	34·08	800	46·1
∞	50·0	800	104·6	1024	46·60	∞	78·5
				∞	60		

Aber diese für chemische Reihen von Lösungsmitteln aufgefundene Symbasie von Leitfähigkeit und DK scheint nicht frei von Ausnahmen zu sein.

W. A. PLOTNIKOW und A. N. IWANOW[5]) haben z. B. gefunden, dass die molare elektrische Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in C_2H_5J fast um 10mal grösser ist als in C_2H_5Br, obwohl die DK des C_2H_5J ($\varepsilon = 7{\cdot}42$) kleiner ist als die des C_2H_5Br ($\varepsilon = 9{\cdot}7$).

Ein Überblick des für die Lösungen angeführten Tatsachenmaterials erlaubt uns zusammenfassend folgenden Schluss zu ziehen. In den Grenzen einzelner chemischer Reihen von Elektrolyten oder Lösungsmitteln hat ein regelmässiger Gang der elektrischen Leitfähigkeit statt, den wir im Bereich einzelner chemischer Serien unserer Vergleichsobjekte als symbat der Ionenkonzentration bzw. dem Dissoziationsgrad annehmen. Die Änderung der Leitfähigkeit kann aber, je nach Umständen, wie z. B. Lösungsmittel, Konzentration, in der einen oder in der ihr entgegengesetzten Richtung erfolgen. Wie dieses Verhalten der Lösungen aus unseren Vorstellungen über den Zusammenhang von Polarität bzw. der intramolekularen Ionisation und elektrolytischer Dissoziation erklärt werden kann, sollen die Ausführungen der folgenden Absätze zu erörtern versuchen.

---

[1]) P. WALDEN, loc. cit., S. 216. [2]) P. WALDEN, loc. cit., S. 213. [3]) P. WALDEN, loc. cit., S. 201. [4]) P. WALDEN, loc. cit., S. 253. [5]) W. A. PLOTNIKOW und A. N. IWANOW, Sapiski der Wissenschaftlichen Forschungskatheder zu Kiew. 1923.

Die amphotere Natur der Lösungskomponenten und das Vorzeichen der Molekularvalenz.

In bezug auf die Bildung salzartiger Verbindungen aus zwei Elementen ist bekannt, dass je mehr die Eigenschaften der Elemente verschieden sind, um so grösser ihre Affinität zueinander ist und um so deutlicher die Elektrolytnatur der Verbindung erscheint. Die Ioneneigenschaften der Elemente in der Verbindung hängen ab von dem Vorzeichen der Valenz, mit der sie sich chemisch betätigt haben. Bekanntlich kann ein und dasselbe Element in den einen Verbindungen als Kation vorkommen, in den anderen aber als Anion. So z. B. figuriert der Wasserstoff in den Säuren als Kation und in den Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle als Anion. Eine solche Fähigkeit der Elemente, sich in den einen Fällen mit der positiven und in den anderen Fällen mit der negativen Valenz zu betätigen, ist durch ihre amphotere Natur bedingt. Die amphotere Natur der Elemente folgt auch aus der elektrochemischen Spannungsreihe, in der irgendein Element in bezug auf die vor ihm stehenden, negativen Elemente oxydierend wirkt, und auf die ihm folgenden, positiveren, reduzierend.

Ähnliche Verhältnisse liegen unseres Erachtens auch im Falle der Bildung komplexer Verbindungen vor. Auch die Komplexverbindungen erscheinen um so stärker heteropolar, je mehr die Eigenschaften der Verbindungen verschieden sind, wobei der Charakter des einen der Komponenten, bzw. das Vorzeichen seiner Molekularvalenz, durch die Natur des anderen bestimmt wird. Wir zählen die Gegenwirkung der Lösungskomponenten, also den Lösungsvorgang, in das Gebiet der chemischen Vorgänge, die zur Komplexbildung führen. Dies macht es möglich, die bei den Lösungen beobachteten Regelmässigkeiten und Umkehrerscheinungen im Gang der elektrischen Leitfähigkeit zu erklären. Wir haben z. B. gesehen, dass die Essigsäure und die Chloressigsäuren sich verschieden verhalten, je nachdem, ob sie in Wasser oder in Schwefelsäure aufgelöst sind. Der Grund hierfür ist folgender. Das Wasser ist eine Oxoniumbase, die mit den Essigsäuren Oxoniumsalze bildet, und die entstehenden Oxoniumsalze werden naturgemäss um so mehr heteropolar ausfallen, je mehr der Säurecharakter des zweiten Komponenten ausgeprägt ist. Bei den Essigsäuren ist der Säurecharakter um so mehr ausgeprägt, je weiter in ihnen die Substitution durch negative Elemente (in unserem Falle die Chlorierung) fortgeschritten ist. Deshalb haben wir im Falle unserer Oxoniumbase, des Wassers, die grösste Heteropolarität der

Oxoniumsalze bei der Trichloressigsäure und die kleinste im Falle der Essigsäure. Dementsprechend nimmt die Leitfähigkeit der bezüglichen Lösungen in der Richtung von der Essigsäure zur Trichloressigsäure zu. Im Falle der Schwefelsäure als Lösungsmittel haben wir aber das Gegenteil zu verzeichnen. Gegenüber der „stark sauren" Schwefelsäure verhalten sich die Essigsäuren als Basen, und es ist selbstverständlich, dass sie um so stärker basisch wirken werden, je geringer sich ihr Säurecharakter gegenüber einer Base (also dem Wasser) ausprägt. Dementsprechend kommt der Essigsäure in Schwefelsäure, bzw. dem „Acetoniumsalz", die grösste Heteropolarität zu und der Trichloressigsäure, also dem „Trichloracetoniumsalz", die geringste. Das entspricht vollkommen dem Gang der elektrolytischen Dissoziation und der Leitfähigkeit der Essigsäuren in Schwefelsäure.

Noch ein Beispiel soll die amphotere Natur der Lösungskomponenten illustrieren. ARCHIBALD[1]) hat die elektrische Leitfähigkeit von Alkoholen der homologen Reihen des Methylalkohols und des Phenols wie auch die Leitfähigkeit des β-Naphthols in flüssigem Bromwasserstoff untersucht. Nach ihrer Leitfähigkeit ordnen sich die aliphatischen Alkohole wie folgt:

$$CH_3OH > C_2H_5OH > C_3H_7OH > C_5H_{11}OH.$$

Die aromatischen Alkohole ergeben folgende Reihenfolge:

Phenol < Kresol < Thymol

und Phenol < Naphthol.

Die aliphatischen Alkohole sind in chemischer und elektrochemischer Hinsicht dem Wasser ähnlich und können als Oxoniumbasen angesehen werden, deren basische Eigenschaften in der homologen Reihe mit wachsender Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül abnehmen. Wir sehen, dass die Leitfähigkeit der Alkohole im in bezug auf sie „sauren" Bromwasserstoff, sich symbat ihrer „Basenstärke" ändert. Den Phenolen aber kommen bekanntlich Säureeigenschaften zu, deren Stärke bei der Substitution von Wasserstoffatomen im Benzolkern durch aliphatische Radikale geschwächt wird, und zwar um so mehr, je grösser die Zahl der substituierenden Radikale ist. Somit sollen die Phenole in dem auch in bezug auf sie „sauren" Bromwasserstoff um so besser dissoziiert sein, je grösser die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist. Die oben angeführte Reihenfolge der Leitfähigkeit der Phenole ordnet sich ganz dem entsprechend.

---

[1]) P. WALDEN, loc. cit., S. 308.

Ähnliches können wir auch beim Vergleich von Phenol und β-Naphthol in *HBr* wahrnehmen. Die Naphthole kommen den Alkoholen näher als die Phenole, und dementsprechend sind auch ihre Säureeigenschaften schwächer ausgeprägt.

Wir haben schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Polarität einer Verbindung, die gewöhnlich symbat mit der DK verläuft, das Vorhandensein von freier chemischer Affinität anzeigt. Aber im Zusammenhang mit den in diesem Absatz erörterten Ausführungen muss betont werden, dass der parallele Gang von chemischer Verwandtschaft und Polarität bzw. DK einer Verbindungsreihe sich nur auf das eine Vorzeichen der Molekularvalenz bezieht. In bezug auf das andere Vorzeichen wird der Gang von chemischer Verwandtschaft und Polarität entgegengesetzt gerichtet sein. Wir können somit gewissermassen auch der DK, inwiefern sie die Polarität von Verbindungen charakterisiert, ein Vorzeichen zuschreiben[1]).

Molekularzustand der Elektrolyte und Leitfähigkeitsmechanismus.

In wässeriger Lösung ändern sich im Bereich einzelner chemischer Reihen elektrische Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad parallel. Aber für eine sehr grosse Zahl nichtwässeriger Lösungen ist das Gegenteil bekannt — die Leitfähigkeit ist um so grösser, je mehr die Elektrolytmoleküle polymerisiert sind. Eine Zusammenstellung des Assoziationsgrades ergibt, dass er mit Anstieg der DK des Lösungsmittels abnimmt[2]).

Eine Betrachtung der Lösungsmittel vom chemischen Standpunkt aus macht es wahrscheinlich, wie auch schon von mancher Seite darauf hingewiesen wurde, dass der Zusammenhang zwischen Assoziation und DK durch den Grad der chemischen Aktivität der Lösungsmittel in bezug auf die gelösten Elektrolyte bedingt ist.

Ein für unsere Ausführungen wichtiges Versuchsmaterial ergeben uns einige Untersuchungen an den Essigsäuren.

In Wasser leiten die Essig- und Chloressigsäuren infolge der Bildung von Oxoniumhydraten, wobei, wie bekannt, der Dissoziationsgrad von der Essigsäure zur Trichloressigsäure steigt. Aber in Schwefelsäure betätigen sie sich, wie wir oben zu zeigen versuchten, mit dem

[1]) Vgl. hierzu die Klassifizierung der Lösungsmittel von Brönsted (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2049. 1928). [2]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, S. 310.

anderen Vorzeichen ihrer Molekularvalenz, und deshalb erleidet die Leitfähigkeit und auch, wie es die nachfolgenden Zahlen belegen, der Dissoziationsgrad eine Umkehr.

Dissoziationsgrad der Chloressigsäuren in Schwefelsäure[1]).

CCl_3COOH	$CHCl_2COOH$	$CH_2ClCOOH$
0·0	0·14	0·525.

Nach einer eigenen Untersuchung[2]) werden die Essigsäuren in Benzol leitend, wenn man sie mit Dimethylpyron, einer typischen Oxoniumbase, zusammenbringt. Dabei ist die Reihenfolge der Leitfähigkeit der Dimethylpyronacetate in Benzol die gleiche, wie die der Essigsäuren in Wasser, und das folgt auch aus unseren Ausführungen, da die Essigsäuren in bezug auf Dimethylpyron und Wasser als Säuren fungieren.

Nun ist es noch von Interesse, auf folgendes aufmerksam zu machen. Wie die Essigsäuren, so sind auch die Dimethylpyronacetate in Benzol polymerisiert, aber der Gang der bezüglichen Assoziationsgrade ist für sie ein verschiedener. Unter den Essigsäuren ist in Benzol die reine Essigsäure am stärksten polymerisiert und die Trichloressigsäure am schwächsten; die Polymerisation der Dimethylpyronacetate steigt aber in der Richtung von der Essigsäure zu der Trichloressigsäure. In beiden Fällen liegen Oxoniumsalze als eigentliche Elektrolyte vor. Der Unterschied ist nur der, dass in Wasser die Komplexbildung infolge von Gegenwirkung mit dem Lösungsmittel statthat, in Benzol aber infolge von Gegenwirkung mit Dimethylpyron — eines ebenfalls gelösten Stoffes. Dieser Unterschied bedingt es, dass in einem Falle das beobachtete Molekulargewicht kleiner und in dem anderen aber grösser als das theoretische ist.

Das Tatsachenmaterial über den Molekularzustand der Elektrolyte lässt sich am einfachsten erklären, wenn man annimmt, dass dem elektrolytischen Zerfall nur grössere Molekülaggregate unterliegen.

Die Moleküle können sich aber auf verschiedene Art vergrössern. Im Falle eines chemisch sehr aktiven Lösungsmittels werden sich als dissoziierende Moleküle Solvate, die nur ein Elektrolytmolekül enthalten, ausbilden, im Falle eines chemisch indifferenten Lösungsmittels werden als solche nur polymere Moleküle vorliegen und im Mittelfalle solvatierte Polymere. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn

---

[1]) Bergius, loc. cit. [2]) Z. physikal. Ch. **132**, 83. 1928.

wir isolierte Essigsäurehydrate in einem indifferenten Lösungsmittel untersuchen könnten, wobei die Hydratmoleküle sich nicht auf Kosten des Lösungsmittels vergrössern würden, auch für sie Polymerisation aufgefunden wäre. Ein solches Verhalten haben wir in Benzol im Falle der Dimethylpyronacetate, und besonders ausgeprägt am $i\text{-}N(C_2H_5)_4J$, für welches der Assoziationsgrad als unendlich gross erhalten wird.

Inwiefern die Vergröberung von Molekülen dem Vorgang der elektrolytischen Dissoziation beiträgt, wurde unlängst in einer interessanten Arbeit von Adolf J. Rabinowitsch und E. Laskin[1]) gezeigt. Diese Forscher fanden, dass die Dissoziationskonstante einer kolloidgelösten Kieselsäure, ihrer wässerigen Sole, um viele 1000mal grösser ist als die Dissoziationskonstante der Kieselsäure in molekulardisperser Lösung. Die Micellen unterliegen in grösserem Grade der elektrolytischen Dissoziation, als die bedeutend kleineren Moleküle.

Die erörterten Anschauungen stimmen mit den verbreiteten Annahmen über das Wesen der sogenannten anomalen Kurven der molaren elektrischen Leitfähigkeit im allgemeinen überein. Das Minimum auf der Kurve entspricht einer Verdünnung, bei welcher die Vorgänge der Polymerisierung, die mit der Verdünnung abnimmt, und der Solvatisierung, die mit der Verdünnung zunimmt, die elektrische Leitfähigkeit im gleichen Grade beeinflussen. Das Maximum wird dann erreicht, wenn eine fortschreitende Abnahme der Verdünnung, den Elektrolyten dem Zustand des reinen Stoffes nähernd, einen Zerfall der Komplexe oder der polymerisierten Solvate verursacht.

Aber damit im Zusammenhang entsteht eine Frage. Im Verdünnungsgebiet, das dem Maximum der anomalen Kurve entspricht, ist die molare Leitfähigkeit oft sehr gross und übertrifft sogar manchmal die Leitfähigkeit im Gebiet grösster Verdünnung. Es ist ohne weiteres verständlich, dass die Ionenkonzentration in solchen konzentrierten Lösungen, in denen die Elektrolyte hoch polymerisiert sind, kleiner sein muss, als in verdünnten Lösungen; auch ist die Viscosität der konzentrierten Lösungen gewöhnlich grösser als die der verdünnten. Wie kommt es nun, dass eine konzentrierte Lösung, die weniger Ionen enthält und grössere Viscosität besitzt, besser leitet als die verdünnten Lösungen? Wir glauben den Grund darin suchen zu sollen, dass der Mechanismus der Leitfähigkeit solcher Lösungen nicht ganz den üb-

---

[1]) Adolf J. Rabinowitsch und E. Laskin, Z. physikal. Ch. **134**, 387. 1928.

lichen Vorstellungen entspricht. An anderem Ort[1]) haben wir geschrieben, dass unsere Betrachtungen „die Annahme wahrscheinlich machen, wonach der Mechanismus der Dissoziation von reinen Flüssigkeiten und in Lösungen den Vorstellungen entspricht, welche wir für die Kristalle entwickelt haben. Wir wollen daran erinnern, dass wir einen Einkristall einem polymeren Molekül im Zustand des Zerfalls verglichen haben, und dabei bemerken, dass Mischkristalle und Kristalle von Doppelsalzen mit den Solvatmolekülen verglichen werden könnten". Es ist wohl verfrüht, solche Analogien eingehend zu entwickeln, und wir wollen im folgenden nur unseren Gedanken über den Mechanismus der Leitfähigkeit in Lösungen einigermassen präziser ausdrücken.

Der Mechanismus der Leitfähigkeit in einem Kristall wird durch Platzwechsel der Ionen im Kristallgitter vollzogen, und wir können sagen, entsprechend unserer Auffassung, wonach der Einkristall einem polymeren Molekül ähnlich sei, dass in diesem Falle die Ladungsübertragung innermolekular erfolgt. Wir können annehmen, dass die Ionen im Innern eines polymerisierten Moleküls gegeneinander orientiert gelagert sind und können uns denken, dass im elektrischen Feld sich dann solche Moleküle ähnlich einem leitenden Kristall verhalten werden, an den zwei Elektroden angelegt sind. Dabei würden solche Moleküle, je nach ihrer Natur und Zahl, sich an der Übertragung der einen oder anderen Zahl von Ionenladungen beteiligen.

Wir wollen an die Befunde TUBANDTS[2]) erinnern, wonach die Beweglichkeit der Ionen im Kristall ziemlich gross sein soll und oft sogar ihre Beweglichkeit in wässeriger Lösung übertreffen. Die Beweglichkeit der Silberionen im α-Ag_2S bei 179° C wird z. B. auf 0·11 cm/Sek. geschätzt, sie ist also fast 200mal so gross, wie die Beweglichkeit der Silberionen in wässeriger Lösung bei 18° C. Die grosse Beweglichkeit der Ionen im Kristall kann nur dadurch erklärt werden, dass die Ionen im Kristall viel kleineren Bewegungshemmungen durch Reibung unterliegen als in der Lösung. Vielleicht ist auch die grosse Leitfähigkeit in konzentrierten Lösungen eben durch einen solchen Leitungsmechanismus bedingt, der im Inneren der orientierten polymeren Moleküle statthat. Diesen Leitfähigkeitsmechanismus könnte man als intramolekulare oder besser intrakomplexe Leitung bezeichnen. Wir müssen aber dessen bewusst sein, dass in verdünnten Lösungen der

---

[1]) J. Chim. Ukraine **3**, 427. 1928. [2]) TUBANDT, Z. anorg. Ch. **117**, 1. 1921.

Leitungsmechanismus gewiss jenen üblichen Vorstellungen entspricht, die aus den Bedingungen des STOKESschen Gesetzes folgen[1]). Und wahrscheinlich existiert ein allmählicher Übergang von dem einen Leitungsmechanismus zum anderen, so dass in mittleren Konzentrationen beide Leitungsarten, diejenige die durch Ionenwanderung durch die Lösung besorgt wird, und die intrakomplexe, statthaben.

Die Beteiligung von nichtdissoziierten Molekülen am Vorgang der Ladungsübertragung wurde schon früher von verschiedenen Autoren[2]) angenommen. Die hier beschriebene Vorstellung ergänzt die früheren dadurch, dass sie nicht nur einen einfachen Ionenaustausch zwischen den Ionen in Lösung und im neutralen Molekül, sondern auch Ionenwanderung im Inneren von grossen polar aufgebauten Molekülen ins Auge fasst.

Sind unsere Ausführungen betreffend den Leitungsmechanismus der Wahrheit nahe, so müssen wir erwarten, dass in einer Anzahl von Fällen die Leitfähigkeit in chemischen Reihen für verdünnte und konzentrierte Lösungen in verschiedener Richtung verlaufen wird, analog dem, was wir aus den Vergleichen für reine Salze im festen Zustand und im Schmelzfluss wissen. Und wir haben schon früher an Hand der Leitfähigkeit von Cadmium- und Zinkhalogensalzen, nach Versuchen von ADOLF J. RABINOWITSCH[3]), und der Halogenwasserstoffe, nach Messungen von HŁASKO[4]), in wässeriger Lösung gezeigt, dass dies auch der Fall ist.

Zusammenfassung.

In dieser Abhandlung haben wir die Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation für reine Elektrolyte im festen Zustand, im Schmelzfluss und in Lösung nur in Abhängigkeit von der Molekularstruktur der Elektrolyte zu verfolgen versucht. Wir haben sehen können, dass der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation schon im Inneren eines ungespaltenen Moleküls angekündigt wird. Durch den Vorgang der molekularen Polarisation scheinen die Ionen ihr erstes Bestreben, in den Zustand selbständiger elektrolytischer Ionen überzugehen, zu äussern. In Lösung bestimmt die Struktur der Solvatmoleküle den Ionisationsvorgang, wenn auch über die Natur der Solvatverbindungen sich jetzt nichts aussagen lässt. Wahrscheinlich

[1]) Siehe hierzu P. WALDEN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Bd. I, S. 363 bis 369. [2]) Z. B. H. DANNEEL, Z. Elektrochem. **11**, 125, 249. 1905. [3]) ADOLF J. RABINOWITSCH, loc. cit. [4]) HŁASKO, loc. cit.

betätigen sich bei ihrer Entstehung chemische Kräfte, die im Molekül nach Absättigung sämtlicher Koordinationsvalenzen frei bleiben. Die DK ist mit der Grösse der molekularen Polarisation eng verbunden und deshalb spielt sie eine grosse Rolle in allen Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation. Aber als Charakteristikum der isolierenden Eigenschaften des Mittels scheint sie nur dann hervorzutreten, wenn die Ionen so weit voneinander entfernt sind, dass eine andere Gegenwirkung unter ihnen, ausser der elektrostatischen, ausbleibt. Deshalb können die elektrostatischen Theorien der elektrolytischen Dissoziation nur den Bedingungen, die den Gebieten grosser Verdünnungen entsprechen, genügen.

Herrn Prof. Dr. W. A. PLOTNIKOW danke ich für das Interesse an meinen Arbeiten im Laufe der Jahre meiner Tätigkeit in seinem Laboratorium.

Kiew, Polytechn. Institut, Laboratorium f. physikal. Chemie.
Herbst 1929.

Die Adsorption von Gasgemischen an Glas.

Von

C. Drucker und J. Marxen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 3. 30.)

Es wurden bei 25° C Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Aufnahme von Wasserstoff und von Kohlendioxyd aus reinen Gasen und Gemischen an trockenen und feuchten Glasoberflächen gemessen. Die Gleichgewichtskurve für Gemische weicht sehr stark von der Linearität ab und entspricht dem Verlauf, welchen die Gasreibung zeigt.

Die folgenden Messungen wurden ausgeführt, um die vor längerer Zeit[1]) festgestellte Analogie näher zu prüfen, welche zwischen der Adsorption aus binären Gasgemischen und deren Reibung besteht. Ihre Anwendung auf diesen Zusammenhang, welcher in der Theorie der Gasreibung nicht ausser acht gelassen werden darf, trotzdem aber bis heute in keiner gastheoretischen Untersuchung in Betracht gezogen worden ist, wurde bereits an anderer Stelle[2]) besprochen. Wir teilen deshalb hier nur die Ergebnisse und die Arbeitsweise mit[3]).

I. Methode und Beschreibung der Apparatur.

Die Genauigkeit der Messungen ist bedingt durch die Empfindlichkeit des Manometers und durch die Exaktheit, die bei der Volumen- und Temperaturbestimmung erreicht wird. Ferner kommt es darauf an, den Raum, den das Gas während des Adsorptionsvorgangs inne hat, möglichst klein zu halten, weil der durch diesen Vorgang hervorgerufene Gasentzug sich in einer um so stärkeren Druckverminderung geltend macht, je geringer das betreffende Volumen ist. Dieser Überlegung entsprechend wurde das Gas nach Zutritt zum Adsorptionsrohr aus der Bürette gänzlich durch Quecksilber verdrängt, so dass ihm nur der vom Adsorbens frei gelassene Raum und das Verbindungsrohr zum Manometer verblieben. Bei kleinen Drucken lässt sich die adsorbierte Gasmenge sicherer bestimmen als bei höheren, denn einerseits fällt der Versuchsfehler in der Volumenausmessung nicht

---

[1]) Drucker, Z. physikal. Ch. **92**, 287. 1917. [2]) Drucker, Z. Elektrochem. **35**, 640. 1929. [3]) Hier weggelassene Einzelheiten finden sich in der Dissertation von J. Marxen, Leipzig 1930.

so sehr ins Gewicht — auf einen bestimmten Raumteil kommt eine geringere Gasmenge —, andererseits kann mit einem empfindlicheren Manometer gearbeitet werden, bei dem der Fehler in der Druckablesung so weit reduziert ist, dass er in die Grössenordnung der durch die übrigen Faktoren bedingten Fehler fällt. Aus diesem Grunde wurde unterhalb 120 mm *Hg* ein Huygens-Manometer gebraucht[1]).

Die Einrichtung der Apparatur lässt Fig. 1 ersehen. Der Hauptteil besteht aus dem durch den Hahn h_1 verschliessbaren Adsorptionsgefäss *A*, welches das Untersuchungsmaterial enthält, der Gasbürette *B* und den beiden Manometern *H* und *Q*. *Q* ist ein geschlossenes Queck-

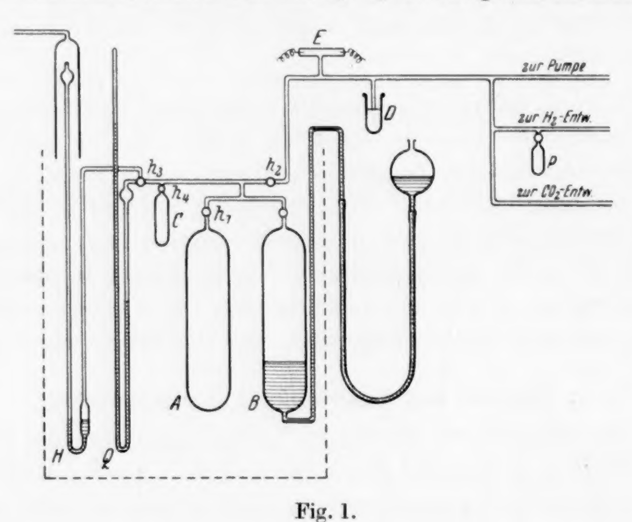


Fig. 1.

silbermanometer, *H* das Huygens-Manometer, bei dem 0·1 mm etwa 0·02 mm *Hg* entspricht. Als geeignete Flüssigkeit zur Füllung des Manometers erwies sich eine Lösung von Kalium-Quecksilberjodid. Sie besitzt bei dem gewünschten spez. Gewicht 3[2]) einen genügend kleinen Dampfdruck und greift das Quecksilber des Manometers nicht an. Der Dreiwegehahn h_3 gestattet je nach Wahl das Quecksilber- oder das Huygens-Manometer anzuschalten. Die Druckmessungen sind wegen der Anwendung geschlossener Manometer von den Schwankungen des Luftdruckes unabhängig.

---

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 4. Aufl., S. 163. [2]) Mit dem spez. Gewicht 3 wurde die angegebene Empfindlichkeit bei einem Messbereich von 120 mm *Hg* erhalten.

Der bisher beschriebene Teil des Apparats wurde nach der Zuführung des Versuchsgases in die Gasbürette durch h_2 abgeschlossen und diente für sich allein zur Ausführung der eigentlichen Adsorptionsmessung. Soweit dieser Teil mit Gas gefüllt war, wurde er während der Dauer des Versuchs ebenso wie das Huygens-Manometer — mit dem nur bei sorgfältiger Konstanthaltung der Temperatur gearbeitet werden konnte — von einem Thermostaten umgeben. Diese Anordnung war durch Benutzung versenkbarer Hähne möglich.

Von der im Thermostaten befindlichen Apparatur führen Verbindungsrohre einerseits zu den Gasentwicklungseinrichtungen, andererseits zur Vakuumpumpe, einer kleinen Volmer-Pumpe aus Glas mit Wasserstrahlvorvakuum. Das Vakuum liess sich mit Hilfe eines Entladungsröhrchens E prüfen.

Der zu den Versuchen benutzte Elektrolyt-Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoffbeimengungen durch alkalische Pyrogallollösung und über erhitzte Kupferspäne, ferner zur Trocknung durch ein langes, mehrfach gewundenes Phosphorpentoxydrohr geleitet. Schliesslich wurde er in Palladiummohr aufgenommen. Das Palladiummohr (etwa 7 g) befand sich in einem einseitig geschlossenen Röhrchen P, das mittels T-Stück an die Zuleitung angeschmolzen war. Es wurde zunächst bei gleichzeitigem Anwärmen evakuiert. Die Aufnahme des Gases erfolgte dann während des Abkühlens. Nach vollzogener Absorption wurde der nicht absorbierte Gasrest schnell abgesaugt und der nunmehr zur Verwendung gelangende Wasserstoff durch Erwärmen im Paraffinbad bei etwa 100° C wieder ausgetrieben. Den jeweils herrschenden Gasdruck zeigte ein Quecksilbermanometer an, das zugleich bei eintretendem Überdruck ein Entweichen des überschüssigen Gases erlaubte.

Reines Kohlendioxyd wurde durch Zersetzen von Magnesiumcarbonat[1]) in einem langen, einseitig geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Supremaxglas) gewonnen. Dieses war durch einen Schliff an die Apparatur angesetzt. Das Entwicklungsrohr wurde durch abwechselndes Evakuieren und Gaserzeugen sorgsam durchgespült, bevor das entwickelte Kohlendioxyd zum Gebrauch gelangte. Zur Trocknung wurde das Gas während mehrerer Tage in einer mit Phosphorpentoxyd beschickten „Ente“ aufbewahrt. Das so erzeugte Kohlendioxyd hinterliess bei Absorption in Kalilauge keinen Rest.

[1]) L. Moser, Reindarstellung von Gasen. Enke, Stuttgart 1920.

Auch die Kohlendioxydentwicklungseinrichtung war mit einem Quecksilbermanometer versehen. Die Kohlendioxyd- bzw. Wasserstoffherstellungsgefässe konnten jedes für sich abgesperrt werden.

Als Adsorbens wurden 118·36 g Glaswolle verwendet. Die Glasoberfläche berechnete sich zu 8 m². Das freie Volumen im Adsorptionsgefäss ergab sich zu 314·9 cm³, das Volumen der Gasbürette zu 305·5 cm³ und das Volumen des Verbindungsrohres zum Huygens- bzw. Quecksilbermanometer zu 12·56 bzw. 23·15 cm³[1]).

II. Ausführung und Berechnung der Versuche.

Vorerst kam es darauf an, die Glaswolle von anhaftendem Wasserdampf und adsorbierten Gasen nach Möglichkeit zu befreien. Der übliche Weg der Entgasung besteht in längerem Heizen des Glases auf 200° bis 300° C im Hochvakuum. Zu dem Zweck wurde das Adsorptionsgefäss mit einem elektrisch heizbaren Mantel umgeben und während etwa 48 Stunden auf 300° C erwärmt. Gleichzeitig wurden die abgegebenen Gase tagsüber durch die Volmer-Pumpe entfernt und während der übrigen Zeit ein Phosphorpentoxydrohr angeschaltet. Das Fortschreiten des Evakuierens konnte mit Hilfe des Entladungsröhrchens verfolgt werden, im allgemeinen war nach der angegebenen Zeit Kathodenlichtvakuum erreicht. Der Hahn h_1 wurde dann geschlossen und nach dem Erkalten wurden das Adsorptionsgefäss wie auch die Gasbürette und die Verbindungsrohre durch den Thermostaten auf eine Temperatur von $25 \pm 0{\cdot}1°$ C gebracht.

1. Adsorption von Kohlendioxyd an trockener Glaswolle.

Die Herstellung und Vorbereitung des Kohlendioxyds geschah in der oben beschriebenen Weise. Vor allem war für gründliche Trocknung Sorge getragen, um Feuchtigkeit soweit wie möglich auszuschliessen. Deswegen mussten auch die Gasbürette und die Glasrohre der Apparatur durch andauerndes Evakuieren und Anschalten eines Phosphorpentoxydrohres von der Wasserschicht auf der Oberfläche möglichst befreit werden. Nachdem Kathodenlichtvakuum erhalten war, erfolgte die Zulassung des Kohlendioxyds aus der gleichzeitig als Trocknungs- und Vorratsgefäss dienenden „Ente" in die mit dem Huygens-Manometer verbundene Gasbürette. Darauf wurde h_2 geschlossen und hierdurch der im Thermostaten befindliche Teil der Apparatur abgesperrt. War nach dem Temperaturausgleich der Druck

[1]) Näheres über die Bestimmung der Apparaturgrössen siehe in der Dissertation.

gleich p_1 in etwa 10 Minuten konstant geworden, so wurde h_1 geöffnet, die Bürette bis zur oberen Marke mit Quecksilber gefüllt und derart das Kohlendioxyd in das Adsorptionsgefäss übergeführt. Bei Verwendung von trockener Glaswolle stellte sich nach ungefähr 2 Stunden der Druck auf einen konstanten Wert p_2 ein. Den zeitlichen Verlauf der Druckänderung gibt die Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1.
Zeitlicher Verlauf der Adsorption von CO_2 an getrockneter Glaswolle.

Zeit	p in mm des HUYGENS-Manometers	Zeit	p in mm des HUYGENS-Manometers
26. 6. 12^{40}	513·3	13^{20}	502·8
12^{45}	512·3	13^{30}	502·2
12^{50}	509·2	15^{30}	501·2
12^{55}	506·6	15^{45}	501·0
13^{00}	505·4	16^{40}	501·1
13^{10}	503·8		
		27. 6. 9^{00}	501·0

Zur Berechnung der adsorbierten Kohlendioxydmenge wurde auf die gleiche Art wie bei der Volumenbestimmung verfahren. Nach der Gleichung[1]):

$$V_{CO_2} = (305{\cdot}5 + 12{\cdot}56 + m_1)\frac{p_1}{p_2} - (12{\cdot}56 + m_2)$$

ergibt sich für die gemessenen Drucke $p_1 = 519{\cdot}0$ mm und $p_2 = 501{\cdot}0$ mm V_{CO_2} zu 317·0 cm³.

V_{CO_2} ist das Volumen, das zum Druck p_2 gehören müsste, falls keine Adsorption stattgefunden hätte. Die adsorbierte Kohlendioxydmenge beträgt 317·0—314·9[2]) = 2·1 cm³ vom Druck

$$p_2 = \frac{501{\cdot}0^{3)}}{4{\cdot}330} = 115{\cdot}7 \text{ mm } Hg.$$

[1]) 305·5 cm³ = Volumen der Gasbürette, 12·56 = Volumen des Verbindungsrohres, m_1 und m_2 sind Volumenkorrekturen wegen der Verschiebung der Quecksilberoberfläche im HUYGENS-Manometer, und zwar ist m_1 der wegen des Abstands des Kalium-Quecksilberjodidmeniscus von der Nullmarke hinzukommende Raum beim Druck p_1, m_2 derjenige beim Druck p_2. [2]) 314·9 cm³ = freies Volumen im Adsorptionsgefäss. [3]) $\frac{1}{4{\cdot}330}$ = Faktor zur Umrechnung in Millimeter Hg.

Dieser Gasmenge entsprechen

$$\frac{2{\cdot}1 \cdot 115{\cdot}7 \cdot 273}{22420 \cdot 760 \cdot 298} = \mathbf{0{\cdot}132 \cdot 10^{-4}} \text{ Mol Kohlendioxyd.}$$

Eine zweite Messung bei annähernd gleichem Druck $p_1 = 518{\cdot}2$ mm, $p_2 = 499{\cdot}8$ mm $= 115{\cdot}43$ mm *Hg* ergab eine adsorbierte Kohlendioxydmenge von

$$\mathbf{0{\cdot}144 \cdot 10^{-4}} \text{ Mol}$$[1]).

Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-4}$ Mol.

2. Adsorption von Kohlendioxyd an feuchter Glaswolle.

Die Reibung von Gasgemischen, mit der die Adsorption, wie erwähnt, in engem Zusammenhang steht, ist nun oft nicht an wasserfreien Substanzen untersucht worden, und gerade bei Wasserstoff-Kohlendioxyd sind unzweifelhaft[2]) merkliche Mengen von Wasserdampf zugegen gewesen. Um den Einfluss der Feuchtigkeit — die sich im übrigen, wie oben dargelegt, auch bei getrocknetem Adsorbens nicht ganz ausschliessen lässt — auf die Adsorption kennenzulernen, wurden Versuche mit Kohlendioxyd angestellt, das über Schwefelsäure bekannter Konzentration und somit auch bekannten Wasserdampfdruckes aufbewahrt war. Es stellte sich heraus, dass das Auswechseln des Phosphorpentoxyds gegen konzentrierte Schwefelsäure keinen nachweisbaren Unterschied in der Adsorption des Kohlendioxyds zur Folge hatte. Im zweiten Falle wurde eine Säure von 91% H_2SO_4 verwendet, deren Wasserdampfdruck sich zu 0·008 mm *Hg* berechnete[3]), also innerhalb der Beobachtungsfehler lag. Das Ergebnis zeigen folgende Daten:

Versuch I:

$$p_1 = 517{\cdot}2 \text{ mm}, \quad p_2 = 497{\cdot}4 \text{ mm} = 114{\cdot}8 \text{ mm } Hg,$$

adsorbierte Kohlendioxydmenge $= 0{\cdot}193 \cdot 10^{-4}$ Mol.

Versuch II:

$$p_1 = 518{\cdot}6 \text{ mm}, \quad p_2 = 498{\cdot}2 \text{ mm} = 115{\cdot}06 \text{ mm } Hg,$$

adsorbierte Kohlendioxydmenge $= 0{\cdot}224 \cdot 10^{-4}$ Mol.

---

[1]) Zu den Ergebnissen sei bemerkt, dass sich durch frühere Versuche mit einem offenen Quecksilbermanometer und einer Gasbürette, die sich ausserhalb des Thermostaten befand, die Adsorption von Kohlendioxyd wegen der zu grossen Fehlergrenze nicht sicher hatte feststellen lassen. [2]) Breitenbach, Ann. Physik **67**, 803. 1899. [3]) Der Wert 0·008 mm *Hg* war mittels einer logarithmischen Gleichung aus den bei Landolt-Börnstein für höhere Temperaturen angegebenen Dampfdrucken extrapoliert.

Schliesslich wurde durch einen Versuch mit 52%iger Schwefelsäure vom Dampfdruck 8·39 mm *Hg* festgestellt, dass mit zunehmendem Wassergehalt auch die adsorbierte Kohlendioxydmenge stark anstieg. Bei dieser Versuchsausführung konnte aber die Adsorption von Kohlendioxyd nicht quantitativ verfolgt werden, weil nur die Abnahme des Gesamtdruckes zu beobachten war. Daher wurde die Glaswolle bei den folgenden Messungen zunächst mit einer bekannten Wassermenge beladen, und nach deren Aufnahme die Adsorption von Kohlendioxyd, Wasserstoff und deren Gemischen bestimmt.

Adsorption von Wasserdampf.

Der Wasserdampf wurde in die evakuierte Apparatur eingeführt mit Hilfe eines etwa 5 cm langen Gefässes *D*, das mit einem Schliff versehen und durch T-Stück an das Zuleitungsrohr (vgl. Fig. 1) angesetzt war. Vor dem Evakuieren wurde eine sehr kleine mit Wasser gefüllte und wieder zugeschmolzene Ampulle hineingebracht. Nach dem Evakuieren erfolgte die Freimachung des Wasserdampfes durch Erwärmen, bis der Flüssigkeitsdruck die Ampulle sprengte. Um für jeden Versuch dieselbe Wassermenge zu verwenden, wurde die Bürette bis zum Druck $p_{1\,H_2O} = 80{\cdot}0$ mm mit Wasserdampf gefüllt und die derart abgemessene Menge der ausgeheizten Glaswolle zugeführt. Die Tabelle 2 zeigt, wie während der Adsorption die Druckabnahme mit der Zeit vor sich ging.

Tabelle 2. Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Wasserdampf an Glaswolle.

Zeit	p in mm des Huygens-Manometers	Zeit	p in mm des Huygens-Manometers
2. 7. 10⁴⁵ → 10^{45}	31·6	3. 7. 9^{15}	23·1
10^{50}	30·4	9^{30}	23·0
10^{55}	29·8	9^{45}	22·9
15^{10}	26·8	10^{00}	22·9
15^{20}	26·4	10^{15}	22·9
15^{30}	26·2	14^{00}	22·8 =
15^{40}	26·0	$p_{2\,H_2O} = 5{\cdot}26$ mm *Hg* = Adsorptionsgleichgewichtsdruck des Wasserdampfes.	
15^{50}	25·6		
16^{00}	25·4		

Es folgt die Berechnung des adsorbierten Wasserdampfes unter Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze

$$p_{1\,H_2O} = \frac{80 \cdot 0}{4 \cdot 33} = 18 \cdot 5 \text{ mm } Hg. \qquad V = 303 \cdot 5 + 12 \cdot 56 + m_1{}^{1)}.$$

$$m_1 = 0 \cdot 01 \text{ cm}^3. \qquad V = 318 \cdot 1 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Wassermenge} = \frac{318 \cdot 1 \cdot 18 \cdot 5 \cdot 273}{22420 \cdot 760 \cdot 298} = 3 \cdot 16 \cdot 10^{-4} \text{ Mol.}$$

Von dieser Menge bleiben 12·56 cm³ vom Druck

$$p_{2\,H_2O} = \frac{22 \cdot 8}{4 \cdot 33} = 5 \cdot 26 \text{ mm } Hg,$$

das sind $0 \cdot 036 \cdot 10^{-4}$ Mol, in den Verbindungsrohren und dem Huygens-Manometer zurück und werden vor der Zuleitung des Kohlendioxyds bei geschlossenem h_1 wieder abgepumpt. In das Adsorptionsgefäss gelangen also $3 \cdot 16 \cdot 10^{-4} - 0 \cdot 04 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 12 \cdot 10^{-4}$ Mol Wasserdampf. Aus $p_{1\,H_2O} = 18 \cdot 5$ mm Hg und $p_{2\,H_2O} = 5 \cdot 26$ mm Hg ergibt sich auf die gleiche Weise wie bei der oben durchgeführten Berechnung der Kohlendioxydmenge die adsorbierte Wasserdampfmenge zu $2 \cdot 24 \cdot 10^{-4}$ Mol.

Zu bemerken ist, dass es weniger auf die genaue Kenntnis der absoluten Menge ankam, als darauf, dass für alle Versuche der Reproduzierbarkeit halber die gleiche Wasserdampfmenge zur Verwendung gelangte. Zur Adsorption von Kohlendioxyd an der auf diese Art mit Wasser beladenen Glaswolle wurde bei geschlossenem h_1 der Wasserdampf durch anhaltendes Evakuieren wieder aus der Apparatur entfernt, bei diesem Versuch die Bürette bis zum Druck $p_{1\,CO_2} = 217 \cdot 5$ mm mit Kohlendioxyd gefüllt und die abgemessene Gasmenge in das Adsorptionsgefäss gebracht. Die Änderung des Druckes ist aus der Tabelle 3 zu ersehen.

Tabelle 3. Zeitlicher Verlauf der Adsorption von CO_2 an feuchter Glaswolle.

Zeit	p in mm des Huygens-Manometers	Zeit	p in mm des Huygens-Manometers
3. 7. 16⁰⁰	206·8	12¹⁵	196·4
16⁰⁵	206·0	12³⁰	196·2
16¹⁰	205·0	17³⁰	195·4
16¹⁵	204·2		
16²⁰	203·8		
16³⁰	203·0	5. 7. 15³⁵	195·0
17⁰⁰	202·0	15⁵⁰	195·0
		16⁰⁵	195·0 =
4. 7. 11⁴⁵	196·8	$p_{2\,H_2O + CO_2}$ = Gesamtdruck nach der Adsorption.	
12⁰⁰	196·6		

[1]) Volumen der Bürette = 305·5 cm³, Volumen des Verbindungsrohres zum Huygens-Manometer = $12 \cdot 56 + m_1$.

Die Bestimmung der an der feuchten Glaswolle adsorbierten Kohlendioxydmenge wurde unter Berücksichtigung des im Adsorptionsgefäss herrschenden Wasserdampfdruckes $p_{2\,H_2O} = 22{\cdot}8$ mm $= 5{\cdot}26$ mm *Hg* folgendermassen durchgeführt: Analog der Berechnung der Adsorption von Kohlendioxyd an trockener Glaswolle wird nach der Gleichung

$$V_{CO_2} = (305{\cdot}5 + 12{\cdot}56 + m_1)\frac{p_{1\,CO_2}}{p_{2\,H_2O + CO_2}} - (12{\cdot}56 + m_2)$$

zunächst das Volumen berechnet, welches das Kohlendioxyd bei dem nach der Adsorption sich einstellenden Enddruck $p_{2\,H_2O + CO_2}$ einnehmen würde, falls keine Adsorption stattfände. Das unter diesem Enddruck adsorbierte Kohlendioxydvolumen ergibt sich dann durch Subtraktion des Volumens $(314{\cdot}9 - V_{H_2O})$; $314{\cdot}9$ cm^3 = freies Volumen im Adsorptionsgefäss, V_{H_2O} = Volumen, das unter dem Enddruck bei Gültigkeit des Gasgesetzes auf den Wasserdampf entfallen würde.

Bei diesem Versuch berechnet sich V_{H_2O} zu $\frac{314{\cdot}9 \cdot 22{\cdot}8}{195{\cdot}0} = 36{\cdot}8$ cm^3, V_{CO_2} aus $p_{1\,CO_2} = 217{\cdot}5$ mm und $p_{2\,H_2O + CO_2} = 195{\cdot}0$ mm $= 45{\cdot}00$ mm *Hg* zu $342{\cdot}3$ cm^3 und die adsorbierte Kohlendioxydmenge zu $342{\cdot}3 - (314{\cdot}9 - 36{\cdot}8) = 64{\cdot}2$ cm^3 vom Druck $45{\cdot}00$ mm *Hg*, also $1{\cdot}57 \cdot 10^{-4}$ Mol Kohlendioxyd.

Der Kohlendioxydpartialdruck nach beendeter Adsorption ist gleich dem Gesamtdruck vermindert um den Wasserdampfpartialdruck[1]). Er ergibt sich zu $45{\cdot}00 - 5{\cdot}06 = 39{\cdot}9$ mm *Hg*.

Ein zweiter zur Feststellung der Reproduzierbarkeit nach erneutem Anheizen der Glaswolle bei annähernd gleichem Wasserdampf- und Kohlendioxyddruck unternommener Versuch zeitigte folgende Ergebnisse[2]):

$$p_{1\,H_2O} = 81 \text{ mm}, \quad p_{2\,H_2O} = 23{\cdot}4 \text{ mm} = 5{\cdot}40 \text{ mm } Hg,$$

adsorbierte Wassermenge $= 2{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$ Mol.

$$p_{1\,CO_2} = 217{\cdot}2 \text{ mm}, \quad p_{2\,H_2O + CO_2} = 193{\cdot}6 \text{ mm} = 44{\cdot}71 \text{ mm } Hg$$

adsorbierte Kohlendioxydmenge $= 1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$ Mol. Partialdruck CO_2 $= 39{\cdot}5$ mm *Hg*.

---

[1]) Es ist zu beachten, dass sich letzterer im Adsorptionsrohr durch das inzwischen erfolgte Evakuieren und Wiederanschalten der Verbindungsrohre zum Manometer ein wenig erniedrigt, und zwar ist bei Annahme vollständiger Diffusion eine Korrektur von $0{\cdot}2$ mm *Hg* anzubringen. Der Wasserdampfdruck ergibt sich somit zu $5{\cdot}26 - 0{\cdot}2 = 5{\cdot}06$ mm *Hg*. Die Korrektur braucht nur berücksichtigt zu werden bei der Angabe des Wasserdampf- und Kohlendioxydpartialdruckes. Auf die Bestimmung der adsorbierten Kohlendioxydmenge ist sie gemäss der obigen Rechnung ohne Einfluss.

[2]) Vgl. ferner Versuch 1, Tabelle 4.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der adsorbierten Kohlendioxydmenge vom Druck wurde dieser stufenweise durch Zuführen weiterer abgemessener Kohlendioxydmengen in das Adsorptionsgefäss erhöht. Es folgen die bei dieser Versuchsreihe gemessenen Kohlendioxyddrucke mit den daraus berechneten adsorbierten Mengen. Bei jeder einzelnen Messung und Berechnung wurde gemäss der vorstehenden Angaben verfahren.

Tabelle 4. Adsorption von CO_2 an feuchter Glaswolle.

	$p_{1\,CO_2}$ gemessen	$p_{2\,CO_2+H_2O}$ gemessen	Ads. CO_2 berechnet in 10^{-4} Mol	Partialdruck $p_{2\,CO_2}$ berechnet in mm Hg	CO_2 [1] Schichtdicke in 10^{-8} cm
1.	217·2	193·6	1·63	39·5	13·0
2.	175·9	353·0	1·78	76·5	14·2
3.	191·9	521·8	1·89	115·7	15·0
4.	220·3	323·7	2·05	319·1	19·8
5.	231·1	523·8	3·0	519·4	23·8
6	229·1	707·0	3·3	702·8	26·2

Die Versuche 1 bis 3 sind mit dem HUYGENS-Manometer ausgeführt, die gemessenen Drucke in mm des HUYGENS-Manometers angegeben. Bei den Versuchen 4 bis 6 sind die Drucke in Millimeter *Hg* gemessen. Die Korrekturen für die Wärmeausdehnung sind berücksichtigt.

Die Fehlergrenze vergrössert sich naturgemäss mit jeder Gaszuführung, da die Fehler der einzelnen Messungen sich addieren. Falls sie alle entweder positiv oder negativ ausfallen, beträgt sie bei dem Versuch 6 $\pm 0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Mol. Dasselbe gilt für die Tabelle 5. Der wirkliche Fehler ist jedenfalls auch bei dem letzten Versuch der Reihe kleiner als dieser Betrag. Man wird die Unsicherheit jedes einzelnen Ergebnisses mit etwa 2% annehmen dürfen.

3. Adsorption von Wasserstoff an feuchter Glaswolle.

Während die Adsorption von Wasserstoff an trockener Glaswolle ihres geringen Betrags wegen nicht hat gemessen werden können[2], wurden bei der Adsorption von Wasserstoff an Glaswolle, die mit der gleichen Wassermenge wie bei der Kohlendioxydadsorption beladen war, folgende Werte beobachtet:

---

[1]) Berechnung der Dicke der Adsorptionsschicht siehe S. 387. [2]) Vgl. Anhang der Dissertation.

Tabelle 5. Adsorption von H_2 an feuchter Glaswolle.

	$p_{1\,H_2}$ gemessen	$p_{2\,H_2+H_2O}$ gemessen	Ads. H_2 berechnet in 10^{-4} Mol	Partialdruck $p_{2\,H_2}$ berechnet in mm Hg	H_2 Schichtdicke in 10^{-8} cm
1.	210·4	224·6	0·08	46·8	0·14
2.	188·5	397·4	0·12	86·9	0·22
3.	140·5	516·6	0·15	114·6	0·27
4.	222·4	327·5	0·3	322·9	0·5
5.	223·9	522·1	0·4	517·8	0·7
6.	219·7	698·0	0·5	693·9	0·9

Die bei Tabelle 4 angeführten Bemerkungen gelten auch für Tabelle 5.

4. Adsorption von Wasserstoff-Kohlendioxydgemischen an feuchter Glaswolle.

Der Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff-Kohlendioxydgemischen in der Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis stand die Schwierigkeit entgegen, eine geeignete Analysenmethode zu verwenden, welche die durch Adsorption bewirkte geringe Änderung der Zusammensetzung des Gasgemisches genau anzeigte. Das übliche Verfahren, den Raumteil, der in einem abgemessenen Volumen des Gemisches auf das Kohlendioxyd entfällt, durch Absorption in Kalilauge festzustellen, führte nur bei niederen Drucken annähernd zum Ziel und wurde als Kontrolle verwendet. Bei höheren Drucken machte jene Differenz einen für genaue Messung zu kleinen Betrag aus.

Es ist nun bekannt[1]), dass das Adsorptionsgleichgewicht sich ebenso einstellt, wenn man aus dem Gemisch adsorbieren lässt, wie wenn man nachträglich zum ersten Gas das zweite hinzufügt. Daher wurde erst die Wasserstoffaufnahme bestimmt, dann Kohlendioxyd zugefügt und dessen Adsorption im Gemisch mit Wasserstoff bestimmt. Die gesamte adsorbierte Gasmenge ergibt sich als Summe der beiden einzeln gemessenen Werte. Allerdings ist eine Änderung in der Zusammensetzung der Adsorptionsschicht durch teilweise Verdrängung des adsorbierten Wasserstoffs durch Kohlendioxyd möglich, doch kann diese wegen der geringen Wasserstoffadsorption nur von kleinem Betrage sein, und der Effekt dürfte in die Nähe der Fehlergrenze fallen. Eine weitere Änderung wird dadurch hervorgerufen, dass Wasserstoff beim Öffnen des Hahnes h_1 in das Verbindungsrohr

[1]) Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 185. 1925.

Adsorption von H_2–CO_2-Gemischen

Tabelle 6.

$p_{1\,H_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2}$	Ads. H_2 berechnet in 10^{-4} Mol	$p_{1\,CO_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2+CO_2}$	Ads. CO_2 berechnet in 10^{-4} Mol
gemessen in mm des HUYGENS-Manometers			gemessen in mm des HUYGENS-Manometers		
—	—	—	—	—	—
200·2	214·8	0·07	198·0	352·3	1·53
326·4	338·0	0·10	60·0	358·5	1·26
353·0	363·0	0·11	36·8	357·0	1·12

Tabelle 7.

$p_{1\,H_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2}$	Ads. H_2 berechnet in 10^{-4} Mol	$p_{1\,CO_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2+CO_2}$	Ads. CO_2 berechnet in 10^{-4} Mol
gemessen in mm Hg			gemessen in mm Hg		
—	—	—	—	—	—
219·5	217·5	0·18	215·2	400·0	2·30
385·6	378·8	0·24	208·2[1])	392·3	1·49

Tabelle 8.

$p_{1\,H_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2}$	Ads. H_2 berechnet in 10^{-4} Mol	$p_{1\,CO_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2+CO_2}$	Ads. CO_2 berechnet in 10^{-4} Mol
gemessen in mm des HUYGENS-Manometers			gemessen in mm des HUYGENS-Manometers		
—	—	—	—	—	—
103·3	121·6	0·06	94·2	175·2	1·36
136·2	153·0	0·06	33·0	153·0	1·07

Tabelle 9.

$p_{1\,H_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2}$	Ads. H_2 berechnet in 10^{-4} Mol	$p_{1\,CO_2}$	$p_{2\,H_2O+H_2+CO_2}$	Ads. CO_2 berechnet in 10^{-4} Mol
gemessen in mm Hg			gemessen in mm Hg		
—	—	—	—	—	—
375·2	368·6	0·24	366·5	683·5	2·57
751·5	732·8	0·39	12·1[1])	684·7	0·44

[1]) Die Werte für $p_{1\,CO_2}$ in Tabelle 7 und 9 unterhalb des Striches geben die Drucke in mm des HUYGENS-Manometers an.

an feuchter Glaswolle.

$p_{H_2+CO_2} = 77$ mm Hg.

$p_{H_2+CO_2}$	Partialdruck		Prozent CO_2 nach Ads.	Ads. $H_2 + CO_2$ berechnet in 10^{-4} Mol
	p_{H_2}	p_{CO_2}		
berechnet in mm Hg				
(77·0)	—	(77·0)	(100)	(1·8)[2]
76·5	42·6	33·9	44·3	1·60
77·6	71·1	6·5	8·4	1·36
77·4	75·5	1·9	2·5	1·23

$p_{H_2+CO_2} = 391$ mm Hg.

$p_{H_2+CO_2}$	Partialdruck		Prozent CO_2 nach Ads.	Ads. $H_2 + CO_2$ berechnet in 10^{-4} Mol
	p_{H_2}	p_{CO_2}		
berechnet in mm Hg				
(391·0)	—	(391·0)	(100)	(2·7)[2]
394·7	198·5	196·2	49·7	2·48
388·1	351·6	36·5	9·4	1·73

$p_{H_2+CO_2} = 33$ mm Hg.

$p_{H_2+CO_2}$	Partialdruck		Prozent CO_2 nach Ads.	Ads. $H_2 + CO_2$ berechnet in 10^{-4} Mol
	p_{H_2}	p_{CO_2}		
berechnet in mm Hg				
(33·0)	—	(33·0)	(100)	(1·66)[2]
35·4	21·8	13·6	38·3	1·42
30·3	28·9	1·4	4·6	1·13

$p_{H_2+CO_2} = 680$ mm Hg.

$p_{H_2+CO_2}$	Partialdruck		Prozent CO_2 nach Ads.	Ads. $H_2 + CO_2$ berechnet in 10^{-4} Mol
	p_{H_2}	p_{CO_2}		
berechnet in mm Hg				
(679·5)	—	(679·5)	(100)	(3·3)[2]
678·5	334·5	344·0	50·7	2·81
680·5	680·5	<1	<1	0·83

[2]) Die eingeklammerten Werte für 100% CO_2 sind nach Tabelle 4 graphisch interpoliert.

zurückdiffundiert und der Wasserstoffpartialdruck somit ein wenig erniedrigt wird. Da das Volumen des Rohres aber nur ein Dreissigstel des Adsorptionsgefässes beträgt, überschreitet der Effekt nicht die Versuchsfehler.

Die Abhängigkeit der adsorbierten Gesamtmenge von der Zusammensetzung des Gemisches wurde durch Variation des Mischungsverhältnisses in Versuchsreihen von gleichem Gesamtdruck — soweit die Versuchsanordnung die Wiedererreichung des letzteren gestattete — festgestellt.

Das Adsorptionsgefäss wurde 48 Stunden lang geheizt und dann mit der oben angegebenen Wassermenge beschickt. Nachdem im Verlauf von etwa 42 Stunden die Adsorption des Wasserdampfes vollzogen war, wurde der Wasserstoff und darauf nach 4 bis 5 Stunden das Kohlendioxyd zugeführt. Liess sich schliesslich nach weiteren 66 Stunden keine Druckänderung mehr wahrnehmen, so wurde die Adsorption als beendet angesehen.

Die gemessenen Wasserstoff- und Kohlendioxyddrucke und die aus ihnen auf gleiche Art wie die Adsorption von Kohlendioxyd an feuchter Glaswolle berechneten Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind in den Tabellen 6 bis 9 zusammengestellt. Die Angaben des Kohlendioxydgehalts beziehen sich auf das nach der Adsorption vorliegende Mischungsverhältnis, das im Gegensatz zu demjenigen vor der Adsorption dem Adsorptionsgleichgewicht entspricht. Das Mischungsverhältnis ist gleich dem Verhältnis der gesamten adsorbierten Wasserstoffmenge zur gesamten adsorbierten Kohlendioxydmenge, während die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht gleich ist dem Verhältnis (adsorbierte Wasserstoffmenge): (adsorbierte Kohlendioxydmenge).

In den Tabellen 6 bis 9 ist $p_{1\,H_2}$ bzw. $p_{1\,CO_2}$ der Druck, den die verwendete Wasserstoff- bzw. Kohlendioxydmenge während des Abmessens in der Gasbürette ausübt; $p_{2\,H_2O+H_2}$ der Druck des Gases (Wasserdampf + Wasserstoff) in dem Adsorptionsgefäss nach der Wasserstoffadsorption; $p_{2\,H_2O+H_2+CO_2}$ der Gesamtdruck in dem Gefäss nach der Wasserstoff- + Kohlendioxydadsorption.

Fig. 2 stellt den Verlauf der Adsorptionskurven dar. Auf der Abszisse ist die Zusammensetzung aufgetragen, auf der Ordinate die adsorbierte Gesamtmenge. Jede einzelne Kurve ist nach einer der Tabellen 6 bis 8 gezeichnet, sie verbindet also die erhaltenen Werte für Versuche gleichen Gesamtdruckes.

In dem Diagramm Fig. 3 ist nach Tabelle 9 der zu dem durch die Abszisse dargestellten Molenbruch des Gasgemisches im Adsorptionsraum $\mu_G = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO_2} + p_{H_2}}$ zugehörige Molenbruch der adsorbierten Gasmenge $\mu_W = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{H_2}}$ als Ordinate aufgetragen. n_{CO_2} ist die adsorbierte Kohlendioxyd- und n_{H_2} die adsorbierte Wasserstoffmenge in Mol.

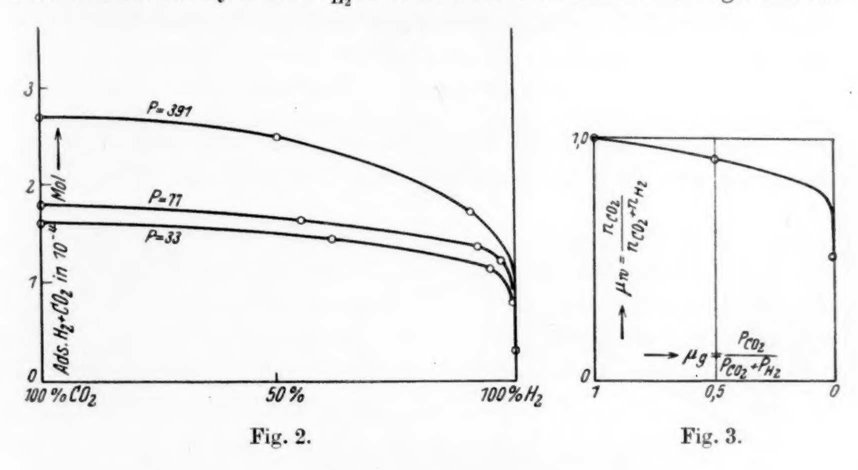


Fig. 2. Fig. 3.

III. Betrachtung der Ergebnisse.

Die Adsorption von Kohlendioxyd an getrockneter Glaswolle ist, wie schon MÜLFARTH fand, praktisch innerhalb 1 bis 2 Stunden beendet[1]). Theoretisch ist für die Verdichtung von Gasen an der reinen Oberfläche fester Körper, also unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit, eine Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts innerhalb weniger Minuten zu erwarten[2]). Der gefundene Zeitunterschied ist wahrscheinlich auf die Gegenwart der dem Glase noch anhaftenden Wassermenge zurückzuführen. Zunehmender Wassergehalt bewirkt eine weitere Verzögerung des Adsorptionsvorgangs[3]) und zugleich eine Erhöhung der adsorbierten Gasmenge. Der Ansicht von BANGHAM und BURT[4]) entsprechend sind die adsorbierten Mengen also abhängig vom Feuchtigkeitszustand des Glases. In diesem Umstand dürfte wohl auch eine

[1]) Vgl. Tabelle 1. [2]) Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 146. 1925. [3]) Vgl. Tabelle 3. [4]) Pr. Roy. Soc. London **105**, 481. 1924. Die Ansicht ist für die Adsorption von Ammoniak durch die Arbeit von FRANCIS und BURT (Pr. Roy. Soc. London **116**, 586. 1927) bestätigt worden.

Erklärung für die differenten Literaturangaben hinsichtlich der Grösse der adsorbierten Gasmengen zu suchen sein.

Die Adsorption des Kohlendioxyds an der befeuchteten Glaswolle nimmt zu mit steigendem Druck. In dem Koordinatensystem der Fig. 4 sind nach Tabelle 4 auf der Abszisse die Drucke und auf der Ordinate die zugehörigen adsorbierten Gasmengen in 10^{-4} Mol aufgetragen. Fig. 5 gibt das logarithmische Diagramm der erhaltenen Werte wieder. Da die Adsorptionsgleichung logarithmiert eine Gerade darstellt:

$$\log a = \log \alpha + \frac{1}{n} \log p,$$

geht aus dem Verlauf der Kurve hervor, dass sich keine Übereinstimmung mit der Formel ergibt[1]). Die Gültigkeit der Adsorptions-

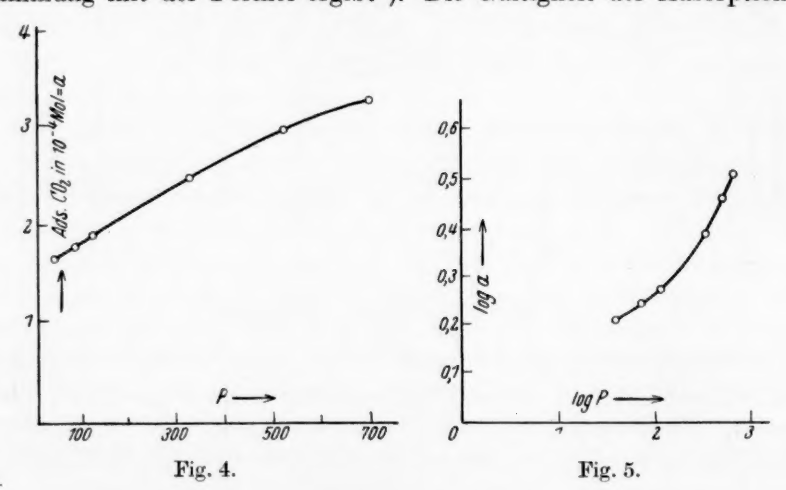


Fig. 4.

Fig. 5.

gleichung ist auch wegen der Anwesenheit des Wassers kaum zu erwarten, da es sich nicht um die Anlagerung eines Gases an eine vollkommen einheitliche feste Oberfläche handelt[2]).

[1]) Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass die Werte mit steigendem Druck weniger genau werden, weil sie sich durch Addition der Einzeladsorptionen ergeben. Jedoch auch unter Berücksichtigung dieser verhältnismässig grossen Fehlergrenze (vgl. S. 380) bleibt eine Krümmung der Kurve bestehen.

[2]) Man könnte annehmen, dass die mit einer Auflösung des Kohlendioxyds in dem adsorbierten Wasser einhergehende Störung des Wasserdampfgleichgewichtsdruckes eine merkbare Druckverminderung und somit vermehrte Wasserdampfadsorption nach sich zöge. Unter normalen Bedingungen lösen sich in den auf der Glasoberfläche kondensierten $2{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$ Mol Wasser bei 25° C und 760 mm

Es bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass die Adsorption des Wasserdampfes in 2 bis 3 Tagen als praktisch beendet angesehen wurde[1]), die Versuchsreihe sich aber über 14 Tage erstreckte. Möglicherweise könnte daher durch weiteren Fortschritt der Wasserdampfadsorption eine kleine Druckerniedrigung eingetreten sein. Im übrigen stimmt der Verlauf der a, p-Kurve der Fig. 2 qualitativ mit den von MÜLFARTH bei 22° C erhaltenen Kurven überein, während die bei 18° C erhaltenen a, p-Kurven von DURAU[2]), der das Glaspulver durch Erhitzen auf 570° C noch weiter von der Wasserhaut befreite, Isothermengang aufweisen.

Die Dicke der adsorbierten Schicht lässt sich berechnen nach der Gleichung

$$L = \frac{n \cdot M}{F \cdot d},$$

wo n die adsorbierte Anzahl Mol, M das Molgewicht, d die Dichte bezogen auf Wasser = 1 und F die Grösse der Glasoberfläche in cm² bedeutet. Nehmen wir für d die Dichte der kondensierten Stoffe an, so ist $d_{CO_2} = 0{\cdot}70$, $d_{H_2O} = 1{\cdot}0$[3]). In der Tabelle 10 ist die Dicke der adsorbierten Kohlendioxydschicht an getrockneter Glaswolle mit derjenigen an feuchter verglichen.

Tabelle 10. Dicke der Adsorptionsschicht.

	Ads. Gasmenge in 10^{-4} Mol	Glaswolle	Enddruck in mm Hg	Schichtdicke 1 in 10^{-8} cm
1.	0·132 CO_2	trocken	$CO_2 = 115{\cdot}7$	$L_{CO_2} = 1{\cdot}0$
2.	2·24 H_2O	„	$H_2O = 5{\cdot}4$	$L_{H_2O} = 5{\cdot}0$
3.	1·89 CO_2	feucht	$CO_2 = 115{\cdot}7$	$L_{CO_2} = 15{\cdot}0$

Die mit $2{\cdot}24 \cdot 10^{-4}$ Mol Wasser beladene 8 m² grosse Glasfläche nahm also bei dem Kohlendioxydenddruck von 115·7 mm Hg etwa 15mal so viel Kohlendioxyd auf wie im getrockneten Zustand.

Quecksilber $2{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$ Mol Kohlendioxyd. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. Nach der Gleichung der relativen Dampfdruckerniedrigung $\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{n}{N+n}$ (p_0 = Dampfdruck, N = Anzahl Mole des reinen Lösungsmittels, p_1 = Dampfdruck der Lösung, n = Anzahl Mol gelösten Stoffes) berechnet sich die Dampfdruckverminderung zu $6{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Selbst wenn die Löslichkeit des Kohlendioxyds in dem adsorbierten Wasser beträchtlich erhöht wäre, käme die Druckverminderung wohl nicht in Betracht.

[1]) Vgl. Tabelle 2. [2]) DURAU, Z. Physik **37**, 419. 1926. [3]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 277. Zur Berechnung der Wasserstoffschichtdicken der Tabelle 5 ist d_{H_2} näherungsweise = 0·07 gesetzt.

Nehmen wir den Durchmesser der Kohlendioxydmolekel[1]) zu rund $3 \cdot 10^{-8}$ cm an, so erhalten wir für die Adsorption von Kohlendioxyd an trockener Glaswolle etwa ein Drittel und an feuchter Glaswolle das Fünffache einer monomolekularen Schicht.

Wie schon erwähnt, findet DURAU bei 18° C und 760 mm *Hg* an Glaswolle, die bei 570° C getrocknet wurde, 16% einer solchen Schicht. Doch lässt sich dieses Resultat nicht genau mit dem obigen vergleichen, da DURAU die Berechnung nicht auf die Dichte des flüssigen Kohlendioxyds gründet, sondern die Fläche, die ein Molekül beansprucht, gleich dem Quadrat des Durchmessers gleich $(3{\cdot}2 \cdot 10^{-8})^2$ cm^2 setzt. Danach ergibt sich die Zahl der Kohlendioxydmoleküle, die zur Bildung einer monomolekularen Schicht nötig ist, pro Quadratzentimeter zu $\frac{1}{(3{\cdot}2 \cdot 10^{-8})^2} = 9{\cdot}7 \cdot 10^{14}$ Moleküle.

Für die an trockener Glaswolle unter dem Druck von 115·7 mm *Hg* adsorbierten $1{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$ Mol Kohlendioxyd berechnen sich pro Quadratzentimeter

$$\frac{0{\cdot}132 \cdot 10^{-4} \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}\,{}^{2)}}{8 \cdot 10^4} = 1{\cdot}0 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle}$$

und daraus erhalten wir die mit Kohlendioxyd bedeckte Fläche zu

$$\frac{1{\cdot}10^{14} \cdot 100}{9{\cdot}7 \cdot 10^{14}} = 10{\cdot}3\,\%$$

statt wie oben zu 33%. Der Unterschied lässt sich sofort deuten, wenn wir die Dichte der Kohlendioxydschicht nach dem DURAUschen Ansatz berechnen. Denken wir uns 1 cm^2 der Glasoberfläche mit einer Molekelschicht bedeckt, so beträgt nach DURAUS Annahme die Masse dieser Schicht

$$\frac{44 \cdot 9{\cdot}7 \cdot 10^{14}}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} \text{ g}$$

und das eingenommene Volumen $3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm^3. Die Dichte müsste dann

$$\frac{44 \cdot 9{\cdot}7 \cdot 10^{14}}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}} = 2{\cdot}0$$

statt 0·7 betragen, und wir würden nach obiger Gleichung auch etwa 10·3% erhalten. Der mit Hilfe der Dichte des flüssigen Kohlendioxyds errechnete Wert von 33% ist wohl vorzuziehen.

---

[1]) Die bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 123 für Kohlendioxyd angegebenen Werte schwanken je nach der Bestimmungsmethode zwischen 1·9 bis $3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm, doch liegen die meisten in der Nähe von $3{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$ cm. [2]) $6{\cdot}06 \cdot 10^{-23}$ = LOSCHMIDTsche Zahl.

Aus den Rechnungen geht hervor, dass bei der Adsorption von Kohlendioxyd an feuchter Glaswolle unter den hier angewendeten Drucken die Schichtdicke sich über mehrere Moleküle erstreckt.

Die Adsorptionskurven der Kohlendioxyd-Wasserstoffgemische zeigen, wie aus der Fig. 4 hervorgeht, starke Abweichung vom linearen Verlauf. Sie sind weitgehend symbat mit den Kurven der inneren Reibung dieser Gemische[1]). Aus der Fig. 5 ergibt sich, dass auch der Molenbruch des Gasgemisches in der Adsorptionsschicht sich nicht linear mit dem Molenbruch des Gasgemisches im Gasraum ändert.

Zusammenfassung.

Wasserstoff wird unter Drucken zwischen 1 und $^1/_5$ Atm. an trockener Glaswolle nur äusserst schwach adsorbiert, an feuchter merklich stärker. Die Aufnahme von Kohlendioxyd an trockenem Glas ist gross, an feuchtem noch viel stärker. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt an trockenem Glas bei den reinen Gasen sehr schnell, an feuchtem wesentlich langsamer. Die Adsorption von Kohlendioxyd an feuchtem Glas folgt nicht der bekannten Exponentialformel, sondern wächst mit steigendem Druck stark an.

Die höchste beobachtete Dicke der Adsorptionsschicht an feuchtem Glas betrug bei Wasserstoff rund $1 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Kohlendioxyd mehr als $26 \cdot 10^{-8}$ cm.

Aus den Gemischen der beiden Gase wird Wasserstoff nur dann einigermassen merklich aufgenommen, wenn sein relativer Partialdruck sehr gross ist. Die Abhängigkeit der aufgenommenen Mengen von den relativen Partialdrucken zeigt denselben Verlauf, der bei der Reibung der Gasgemische beobachtet worden ist, und zwar so genau, dass darin eine neue Bestätigung des Zusammenhangs von Adsorption und Reibung erblickt werden darf.

Bei einem relativen Gehalt von etwa 50% des Gases an Kohlendioxyd besteht die Wandschicht noch zu mehr als 90% aus diesem, bei 1% CO_2 im Gas enthält die Wandschicht noch mehr als 50% CO_2.

---

[1]) Hierüber vgl. die erwähnte Mitteilung von DRUCKER in Z. Elektrochem. **35**, 640. 1929.

Leipzig und Loit, März 1930.

Die Bildungswärme des Cementits.

Von

Takeo Watasé[1]).

(Eingegangen am 6. 3. 30.)

Während die bisherigen Werte für die Bildungswärme des Cementits zwischen + 8·9 und — 15·4 kcal schwanken, erhält der Verfasser durch Bombenverbrennung unter Einsetzung der neusten Zahlen für die Bildungswärme der Eisenoxyde — 2·5 kcal, während ROTH — 3·9 fand.

1. Einleitung.

Die Bildungswärme des Cementits ist vom metallurgischen Standpunkt aus betrachtet überaus wichtig und schon von vielen Experimentatoren bestimmt worden (siehe Tabelle 1). Die bisher erhaltenen Ergebnisse stimmen jedoch derart schlecht überein, dass man noch ganz darüber im unklaren ist, ob Cementit eine endotherme Verbindung ist oder nicht. Verfasser bestimmte die Verbrennungswärme des Cementits und erhielt folgende Werte:

$$Fe_3C + 3\,O_2 = Fe_3O_4 + CO_2 + 366{\cdot}3 \text{ kcal},$$
$$3\,Fe + C = Fe_3C - 4{\cdot}8 \text{ kcal}.$$

Über die Einzelheiten der Untersuchung hat Verfasser schon berichtet[2]). In seinen Berechnungen nahm er als Wert für die Bildungswärmen von Fe_3O_4 und Fe_2O_3 267·2 bzw. 195·2 kcal an, d. h. das Mittel aus den in den LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen aufgeführten Zahlen.

Kürzlich hat W. A. ROTH[3]), nach dessen Ansicht die meisten der bisher erhaltenen verschiedenen thermochemischen Daten für anorganische Substanzen nicht als exakt gelten können, die Neubestimmung der Wärmetönungen einiger wichtiger Reaktionen des Eisens, Nickels und Mangans vorgenommen und 265·7 bzw. 197·6 und — 3·9 kcal als Bildungswärmen für Fe_2O_3, Fe_3O_4 und Fe_3C erhalten. Bei der Neuberechnung der früheren Werte des Verfassers unter Einsetzung der ROTHschen Werte für Fe_3O_4 und Fe_2O_3 ergeben sich — 2·5 kcal als Bildungswärme für Cementit, was mit dem ROTHschen Wert

[1]) Übersetzt von Dr. A. LINDNER. [2]) Sci. Rep. Tôhoku **17**, 1090. 1928.
[3]) W. A. ROTH, Z. angew. Ch. **42**, 983. 1929. Ausführlicher Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, Heft 5. 1929.

$-3{\cdot}9$ kcal leidlich gut übereinstimmt. Die folgenden Ausführungen enthalten einen kurzen Bericht über die Versuche des Verfassers und das Ergebnis der Neuberechnung.

Tabelle 1.

Bildungswärme des Cementits	Name des Forschers
+ 8·494 kcal	CAMPBELL (1901)
+ 8·940 „	SCHENCK, SEMILLER und FALCKE (1904)
+ 2·270 „	YERMILOV (1911)
Keine messbare Wärme entwickelt	BAYKOFF (1911)
— 15·300 kcal	RUFF und GERSTEN (1912)
— 19·161 „ bei 700° C	MAXWELL und HAYES (1926)
— 15·380 „ „ 30° C	BRODIE, JENNIGS und HAYES (1926)
— 15·400 „	SCHENCK (1926)

2. Der benutzte Cementit.

Der Cementit wurde aus Kohlenstoffstahl (etwa 2% C), der aus Armco-Eisen und Zuckerkohle hergestellt worden war, durch anodische Auflösung abgeschieden; als Elektrolyt diente Salzsäure. Das erhaltene Produkt wurde durch vielfach wiederholte Dekantation mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Zum Schluss wurde der Cementit, um ihn von letzten Spuren Äther zu befreien, im Vakuumexsiccator getrocknet, indem die Luft aus dem Innern mittels einer Hochvakuumpumpe über 2 Wochen lang abgepumpt wurde. Der Mittelwert aus mehreren Analysen des so hergestellten Cementits betrug für den Gehalt an Eisen 93·30%, an Kohlenstoff 6·65%. Er löste sich in 6 norm. Salpetersäure ohne Rückstand, freier Graphit liess sich durch die röntgenographische Untersuchung nach der DEBYE-SCHERRER-Methode nicht erkennen.

3. Die calorimetrische Bestimmung.

Bei der Ausführung der calorimetrischen Messung in einem Bombencalorimeter nach BERTHELOT-MAHLER wurde auf die Vermeidung von unvollständiger Verbrennung und Silicatbildung besonders acht gegeben.

Bei der Verbrennung von feingepulvertem Cementit im Bombencalorimeter wird dieser zum Teil aus dem Schälchen, das die Probe enthält, herausgeschleudert und bleibt dann unverändert auf dem Boden der Bombe liegen, während der übrige Teil unter normaler Verbrennung zu Fe_3O_4 und Fe_2O_3 oxydiert wird. Es ist nun sehr schwierig, die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches aus Fe_3C,

Fe_3O_4 und Fe_2O_3 genau zu bestimmen. Um daher diese unvollständige Verbrennung zu vermeiden, benutzte Verfasser eine Pastille aus Cementit und Benzoesäure (50·11% Cementit) oder aus Cementit und Rohrzucker (54·35% Cementit). Die Oxyde des Eisens, die als Verbrennungsprodukt gebildet werden, schmelzen vorübergehend infolge der bei der Verbrennung entwickelten hohen Wärme und reagieren dann leicht mit dem Quarzglas- oder Platinschälchen, wie sie beim calorimetrischen Arbeiten gewöhnlich benutzt werden; dabei wird eine gewisse Wärme entwickelt. Um diese Störung zu vermeiden, benutzte Verfasser ein Schälchen aus Magnesia anstatt aus Quarzglas oder Platin.

Die Temperaturerhöhung betrug ungefähr 1·56° bis 1·99° C, und die Korrektur für die Wärmeabstrahlung wurde nach der Methode von JAEGER und H. v. STEINWEHR berechnet[1]). Der Wasserwert des Calorimeters wurde mit Benzoesäure „für calorimetrische Bestimmungen" von Kahlbaum bestimmt, das Mittel aus zehn Werten betrug $2403{\cdot}5 \pm 1{\cdot}1$ cal, wenn 2 kg Wasser in das Calorimeter eingefüllt wurden. Die Verbrennungswärme des Rohrzuckers, der als Bindemittel bei der Herstellung der Pastille diente, wurde bestimmt und als Mittel aus den erhaltenen vier Werten 3938 cal pro Gramm erhalten.

Das feste Verbrennungsprodukt des Cementits besteht aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Das Verhältnis der Zusammensetzung aus diesen Produkten wurde durch die Bestimmung von Ferro- und Ferri-Eisen in dem Gemisch ermittelt. Die thermischen Daten aus der Verbrennung der beiden Arten von Pastillen sind in den folgenden Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Spalte 1 bis 8 in den Tabellen sind meiner früheren Veröffentlichung entnommen. Bei der Berechnung der Oxydationswärme $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ war die folgende Zahl eingesetzt:

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 267{\cdot}2 \text{ kcal},$$

das Mittel der von BERTHELOT, MIXTER und RUFF erhaltenen Werte:

$$2\,Fe_3O_4 \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + 51{\cdot}2 \text{ kcal}.$$

Kürzlich hat ROTH[2]) die Bildungswärme von Fe_3O_4 und Fe_2O_3 neu bestimmt und folgende Werte erhalten:

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 265{\cdot}7 \text{ kcal},$$

$$2\,Fe + 1^1/_2\,O_2 = Fe_2O_3 + 197{\cdot}6 \quad ,,$$

---

[1]) OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 3. Aufl., S. 307.

[2]) W. A. ROTH, loc. cit.

Tabelle 2. Verbrennungswärme der Cementit-Benzoesäurepastillen (Gehalt an Cementit in der Pastille 50·11%).

Nr.	Gewicht der Pastillen (Gramm)	ΔT (° C)	Wasserwert (cal)	Gesamt-entwickelte Wärme-menge (cal)	Vom Cementit entwickelte Wärme (cal)	Gehalt an Cementit in den Pastillen (Gramm)
1	0·9252	$1{\cdot}619_4$	$2397{\cdot}_9$	$3993{\cdot}_2$	$964{\cdot}_0$	0·4636
2	0·9634	$1{\cdot}686_6$	$2398{\cdot}_3$	$4045{\cdot}_7$	$1006{\cdot}_4$	0·4828
3	1·1273	$1{\cdot}975_9$	$2399{\cdot}_5$	$4741{\cdot}_2$	$1184{\cdot}_5$	0·5649
4	1·0853	$1{\cdot}901_3$	$2399{\cdot}_2$	$4561{\cdot}_6$	$1137{\cdot}_1$	0·5438
5	0·9925	$1{\cdot}736_5$	$2399{\cdot}_1$	$4166{\cdot}_1$	$1034{\cdot}_5$	0·4973

Ferroeisen zu Gesamteisen	Reaktionswärme aus $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ (cal)	Reaktionswärme aus $Fe_3C \rightarrow Fe_3O_4$ (cal)	Reaktionswärme aus (1) in kcal
0·2743	13·8	950·2	367·9
0·2634	17·0	989·4	367·9
0·2147	33·8	1150·7	365·6
0·2312	28·2	1108·9	366·0
0·2662	18·4	1016·1	366·8
			Mittel: 366·8 ± 0·3

Tabelle 3. Verbrennungswärme der Cementit-Rohrzuckerpastillen (Gehalt an Cementit in der Pastille 54·35%).

Nr.	Gewicht der Pastillen (Gramm)	ΔT (° C)	Wasserwert (cal)	Gesamt-entwickelte Wärme-menge (cal)	Vom Cementit entwickelte Wärme (cal)	Gehalt an Cementit in den Pastillen (Gramm)
1	1·4156	$1{\cdot}733_9$	$2399{\cdot}_5$	$4160{\cdot}_5$	$1615{\cdot}_7$	0·7694
2	1·4782	$1{\cdot}817_2$	$2399{\cdot}_5$	$4360{\cdot}_3$	$1702{\cdot}_9$	0·8034
3	1·4538	$1{\cdot}784_8$	$2399{\cdot}_5$	$4282{\cdot}_7$	$1668{\cdot}_2$	0·7901

Ferroeisen zu Gesamteisen	Reaktionswärme aus $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ (cal)	Reaktionswärme aus $Fe_3C \rightarrow Fe_3O_4$ (cal)	Reaktionswärme aus (1) in kcal
$0{\cdot}171_1$	63·0	$1552{\cdot}_7$	362·4
$0{\cdot}131_8$	81·7	$1621{\cdot}_2$	362·3
$0{\cdot}146_1$	74·7	$1593{\cdot}_5$	362·1
			Mittel: 362·3 ± 0·1

Wenn man diese Werte einsetzt, wird die in den obenstehenden Tabellen angeführte Wärmemenge für die Reaktion $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ 61·4 : 51·2mal so gross, wie die aus den früheren Berechnungen ab-

geleitete, infolgedessen wird durch obenstehende Umrechnung meiner früheren Werte die Reaktionswärme

$$Fe_3C + 3\,O_2 = Fe_3O_4 + CO_2$$

gleich 366·8 ± 0·3 kcal anstatt 368·1 ± 0·2 kcal bei den aus Cementit und Benzoesäure hergestellten Pastillen und 362·3 ± 0·1 kcal anstatt 365·1 ± 0·1 kcal bei den aus Cementit und Rohrzucker bereiteten. Die Gründe für die Abweichung dieser beiden Ergebnisse untereinander sind wahrscheinlich die schon in meiner früheren Veröffentlichung dargelegten.

Mittelt man nach Gewicht, so erhält man als Reaktionswärme der Reaktion

$$Fe_3C + 3\,O_2 = Fe_3O_4 + CO_2 + 362{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1 \text{ kcal}$$

bei 20° C an Stelle meines früheren Wertes 366·3 ± 1·7 kcal. Da die Untersuchungen stets bei Temperaturen zwischen 19° bis 21° C ausgeführt wurden, kann der hier erhaltene Wert sicher als die Reaktionswärme bei 20° C angenommen werden.

4. Die Bildungswärme des Cementits.

Aus dem vom Verfasser neu berechneten Wert ergibt sich die Verbrennungswärme des Cementits zu

$$Fe_3C + 3\,O_2 = Fe_3O_4 + CO_2 + 362{\cdot}5 \pm 0{\cdot}1 \text{ kcal.}$$

Die schon erwähnte Bildungswärme für Fe_3O_4 ist:

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 265{\cdot}7 \text{ kcal,}$$

und die von Roth und Wallasch[1]) ermittelte Bildungswärme von CO_2 ist:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{\cdot}27 \text{ kcal.}$$

Dann erhalten wir $3\,Fe + C = Fe_3C - 2{\cdot}5$ kcal anstatt $-4{\cdot}8$ kcal.

Roth bestimmte die Verbrennungswärme des Cementits von neuem und erhielt $-3{\cdot}9$ kcal als Bildungswärme für Fe_3C. Man kann hiernach behaupten, dass die Übereinstimmung zwischen Roths Werten und denen des Verfassers durchaus befriedigend ist, wenn man bedenkt, dass der gesuchte Wert sehr klein und nur als Differenz zweier grosser und beinahe gleicher Grössen erhältlich ist.

Cementit, der durch Trennung von Ferrit im Kohlenstoffstahl mittels Säure gewonnen wird, schliesst leicht Wasserstoff und auch etwas Kohlenwasserstoff ein. Roth hat experimentell nachgewiesen,

[1]) Roth und Wallasch in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl.

dass die Verbrennungswärme des Cementits, der solche Gase eingeschlossen enthält, einen beträchtlich höheren Wert ergibt und dann natürlich die Bildungswärme des Cementits stark negativ wird. Er glaubt hierin die Hauptursache der Fehler sehen zu müssen, die den Werten der früheren Forscher anhaften. Bei den Untersuchungen des Verfassers wurde der Cementit aus Kohlenstoffstahl durch anodische Auflösung dargestellt und mit destilliertem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann zur Befreiung von den letzten Spuren Äther über 2 Wochen lang im Vakuumexsiccator getrocknet, der dauernd an der Hochvakuumpumpe lag. Verfasser ist der Ansicht, dass die Gasmenge, die möglicherweise im Cementit eingeschlossen gewesen sein könnte, durch diese Behandlungsweise praktisch unmessbar klein gemacht worden ist.

Zusammenfassung.

Gasfreier, reiner Cementit wird unter Zusatz von Benzoesäure oder Rohrzucker und genauer Analyse der Reaktionsprodukte in der Bombe verbrannt. Die Bildungswärme aus α-Eisen und β-Graphit ergibt sich zu $-2{\cdot}5$ kcal, was genügend mit dem Wert von Roth ($-3{\cdot}9$ kcal) übereinstimmt.

Bücherschau.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, von EMIL ABDERHALDEN. Lieferung 287. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.

Innerhalb dieses grossen, nicht nur die eigentlichen biologischen Arbeitsmethoden, sondern auch sämtliche Hilfswissenschaften umfassenden Handbuches gehört diese Lieferung zu Abt. I, Teil 2, II, 1, worin die allgemeinen chemischen Methoden abgehandelt werden. Die vorliegende Lieferung enthält zwei miteinander nicht zusammenhängende Beiträge.

1. JOSEF HALBERKANN und FRITZ FRETWURST: Sulfonieren.

Der Inhalt der sehr ausführlichen Arbeit — sie ist mehr als fünfmal so lang, als die entsprechenden Abschnitte des HOUBEN-WEYLschen Handbuches der Methoden der organischen Chemie — umfasst die Darstellung der organischen Sulfon- und Sulfinsäuren; kurz abgehandelt sind überdies die Eigenschaften dieser Verbindungen, ferner die Darstellung und die Eigenschaften ihrer wichtigsten Derivate. Die Bedeutung dieses Abschnitts für die Biologie ist eine indirekte. Manche der beschriebenen Sulfon- oder Sulfinsäuren, bzw. ihre Derivate, haben für analytische oder synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Naturstoffe Bedeutung gewonnen oder werden sie noch gewinnen; es ist also für den Biologen wichtig, wenn er sich über die Darstellung dieser von ihm eventuell benötigten Verbindungen orientieren kann. Die so wichtigen, durch die Arbeiten von RASCHIG als Oxysulfonsäuren gekennzeichneten Einwirkungsprodukte von Bisulfit auf Aldehyde sind (S. 2025) nur kurz gestreift, werden aber wohl an anderer Stelle des Handbuches ausführlicher behandelt werden.

2. EDUARD STRAUSS und KARL KOULEN: Biologisch wichtige Reaktionen und Reagenzien.

Diese Zusammenstellung von biologisch wichtigen Reaktionen und Reagenzien erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit; auf Reaktionen, die zu quantitativen Bestimmungen dienen, wird nur gelegentlich hingewiesen. Die Einteilung geht von der üblichen chemischen Einteilung der nachzuweisenden Stoffe aus. Manche wichtige Reagenzien, vor allem solche, die erst in neuerer Zeit Bedeutung gewonnen haben, sind nicht erwähnt, z. B. das Aldehydreagenz „Dimedon", das gerade wegen seiner grossen Empfindlichkeit für biologische Arbeiten bedeutungsvoll ist. Ferner wird vermisst, dass bei den Reaktionen der Zucker auf die quantitativen Methoden zur Bestimmung verschiedener Zucker nebeneinander von BERTRAND und von WILLSTÄTTER-SCHUDEL nicht einmal verwiesen ist. Als weiterer Mangel wird empfunden, dass nur der Nachweis chemisch erforschter Stoffe behandelt wird, nicht der Nachweis von Enzymen, Hormonen und Vitaminen; auf diesem Gebiet werden weder die vorhandenen chemischen Nachweismethoden, noch die so empfindlichen biologischen Methoden dargestellt. Vielleicht ist aber hierfür an anderer Stelle des grossen Handbuches ein besonderer Beitrag vorgesehen. *Brann.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, von EMIL ABDERHALDEN. Lieferung 288. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.

Diese Lieferung gehört zu Abt. IV, Teil 13, der als Ergänzung zu Abt. IV, Teil 10, worin die quantitativen Stoffwechseluntersuchungen behandelt werden, dient.

Die vorliegende Lieferung enthält drei Arbeiten von FRANCIS G. BENEDICT-Boston. Alle drei Arbeiten berichten nicht über den Wissenschaftsstand auf dem betreffenden Arbeitsgebiet, sondern beschreiben Apparate und Messmethoden, die vom Verfasser ausgearbeitet und erprobt worden sind.

Die erste Arbeit beschreibt einen einfachen, leicht transportablen Apparat zur Bestimmung der Respiration, d. h. des Sauerstoffverbrauchs des Menschen unter den verschiedenen Bedingungen. Die zweite Arbeit ist einem adiabatischen Calorimeter gewidmet, das bei einfacher Konstruktion eine genaue Bestimmung der Verbrennungswärmen von Brennstoffen, Nahrungsmitteln und Exkrementen ermöglicht. Beide Apparate eignen sich infolge ihrer leichten und schnellen Handhabung vor allem auch für Serienversuche. Besonders interessant ist das in der dritten Arbeit beschriebene Oxycalorimeter. Selbst mit dem verhältnismässig einfachen Calorimeter, das in der zweiten Arbeit beschrieben ist, erfordert eine direkte calorimetrische Bestimmung ein gut eingerichtetes Laboratorium. Beim Oxycalorimeter kann die Verbrennungswärme von organischen Substanzen durch Messung der Menge Sauerstoff, die zur Verbrennung benötigt wird, bestimmt werden; handelt es sich um annähernd reine Stoffe, die zu einer bekannten Verbindungsklasse gehören, so lässt sich aus einer Tabelle entnehmen, wieviel Calorien dem Liter verbrauchten Sauerstoffs jeweils entsprechen. Aber selbst bei unreinen Stoffen sind brauchbare Angaben über die Verbrennungswärmen zu erhalten, denn selbst bei so wesentlich voneinander verschiedenen Stoffen wie Kohlehydraten und Fetten ist die Differenz an entwickelten Calorien pro Liter verbrauchten Sauerstoffs nur 6%. Natürlich können mit dieser Methode nur Näherungsresultate gewonnen werden, diese aber auf sehr schnellem und einfachem Wege.

Brann.

Elektrizität und Eiweisse, insbesondere des Zellplasmas, von HANS PFEIFFER. Band 21 der Naturwissenschaftlichen Reihe der wissenschaftlichen Forschungsberichte. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1929. Preis geh. M. 10.—, geb. M. 11.50.

In der Einleitung wird die grosse Bedeutung der elektrochemischen Betrachtungsweise für die Erforschung des Zellplasmas dargelegt, gleichzeitig aber betont, dass eine wirkliche Klärung der so überaus schwierigen Verhältnisse nur durch das Zusammenwirken der verschiedenartigsten Betrachtungsweisen möglich sein wird.

Der erste Abschnitt ist dann den physikalisch-chemischen Tatsachen gewidmet, deren Kenntnis notwendig ist, um die elektrochemischen Vorgänge an kolloidalen Eiweisslösungen verstehen zu können. Der Versuch des Autors, diesen Abschnitt so abzufassen, dass einerseits an die physikalischen und mathematischen Vorkenntnisse des Biologen und Mediziners nicht allzu grosse Anforderungen gestellt werden, andererseits aber möglichst das gesamte vorhandene Material Berücksichtigung findet, kann im ganzen als geglückt angesehen werden. Dort, wo die Kürze der Darstellung nur eine andeutungsweise Darlegung des Sachverhalts erlaubt, muss gegebenenfalls auf die angegebene Originalliteratur zurückgegriffen werden. Wie bei dieser ganzen Sammlung, so ist auch bei diesem Band die Literaturzusammenstellung auf einem Spezialgebiet (es ist die Literatur bis Anfang 1928 berücksichtigt) als besonders wertvoll anzusehen. Als wichtige Kapitel dieses Abschnitts seien

diejenigen über die sogenannten HOFMEISTERschen Reihen und über die Membranpotentiale genannt. Der zweite Abschnitt behandelt die Anwendung der elektrochemischen Betrachtungsweise auf Eiweisslösungen, der dritte Abschnitt ist dem plasmatischen Eiweiss und seinem elektrochemischen Verhalten gewidmet. Auch diese Abschnitte enthalten zahlreiche Literaturnachweise. Am Schluss ist eine kurze Zusammenfassung gegeben, in der vor allem auf die Tatsache hingewiesen wird, dass sich alle behandelten Probleme noch im Entwicklungszustand befinden.

Ein gutes Sachregister erleichtert die Orientierung. *Brann.*

Das Permeabilitätsproblem, von ERNST GELLHORN. Julius Springer, Berlin 1929. Preis geh. M. 34.—, geb. M. 35.50.

Diese sehr ausführliche Monographie bringt vor allem eine klare und systematische Darstellung des Tatsachenmaterials. In einem Einleitungskapitel werden die Methoden zur Bestimmung der Permeabilität dargestellt, in einem Schlusskapitel die Theorien über die Permeabilität. Der Hauptteil behandelt im allgemeinen Teil die Erscheinung der Permeabilität bei der tierischen und pflanzlichen Zelle; es werden die Abhängigkeit der Permeabilität von den verschiedenen chemischen und physikalischen Faktoren dargelegt. In einem Sonderkapitel wird die Bedeutung der Permeabilität für das Narkoseproblem aufgezeigt. Im speziellen Teil wird die Permeabilität der Zellen der einzelnen Organe behandelt. Hier finden sich viele Hinweise auf Probleme der Pathologie. Die physiologisch-biologischen Gesichtspunkte sind in dem ganzen Werk wesentlich stärker betont, als die physikalisch-chemischen, doch finden auch diese, soweit es bei dem völligen Verzicht auf mathematische Darstellungsweise möglich ist, Berücksichtigung. Sehr wertvoll ist das ausführliche, am Schluss des Werkes zusammengestellte Literaturverzeichnis, bedauerlich aber, dass es nur nach den Autoren, nicht auch nach dem Inhalt der einzelnen Arbeiten geordnet ist. *Brann.*

Infra-Red Analysis of Molecular Structure, by F. J. G. RAWLINS and A. M. TAYLOR. University Press, Cambridge 1929. Preis 10/6 d.

Das Thema des Buches ist nach dem Vorwort der Verfasser die Wechselwirkung zwischen gasförmiger, flüssiger, fester Materie und der ultraroten Strahlung. In Verfolgung dieses leitenden Gesichtspunktes werden die an ultraroten Spektren erhaltenen Ergebnisse stets mit den auf ganz anderem Wege gewonnenen Anschauungen über die Molekularstruktur verglichen und ihre Bedeutung wird eingehend durchdiskutiert. Trotz Aufzählung eines reichen Tatsachenmaterials behalten so die theoretischen Gesichtspunkte in der Darstellung stets die Führung.

Der Inhalt des Buches gliedert sich in vier Kapitel und einen mathematischen Anhang. Kapitel 1 (S. 1 bis 42) gibt eine Beschreibung der ultraroten Spektren von Gasen. Die Ergebnisse (Trägheitsmomente, Schwingungsfrequenzen, Gestalt der Moleküle) an den bisher untersuchten Absorptionsspektren werden ausführlich angegeben, die Emissionsspektra dagegen nur flüchtig gestreift. Kapitel 2 (S. 43 bis 70), das über die Ultrarotspektren der Flüssigkeiten handelt, gibt wegen des Fehlens einer geschlossenen Theorie des flüssigen Zustands lediglich eine ausführliche Übersicht über das experimentelle Material. Der wohl gerade bei Abschluss des Buches entdeckte RAMAN-Effekt und seine theoretische Bedeutung werden leider nur ganz kurz berührt. Kapitel 3 (S. 71 bis 109) behandelt die festen Körper,

deren gute theoretische Kenntnis wieder eine systematischere Darstellung gestatten. Kapitel 4 (S. 110 bis 140), das der Besprechung der experimentellen Methoden gewidmet ist, bringt Angaben über Strahlungsquellen, Spektralapparate und über Nachweis und Messmethoden für die ultrarote Strahlung. Es enthält eine grosse Zahl praktischer Ratschläge für die Technik der Ultrarotforschung. Der mathematische Anhang (S. 141 bis 167) gibt die Berechnung der Rotation und Rotationsschwingungsspektren nach der alten Quantentheorie und nach der SCHRÖDINGERschen Wellenmechanik, die der Deformation (Polarisation) von Molekülen, ferner die Entwicklung der Frequenzformeln für feste Körper nach EINSTEIN, GRÜNEISEN, DEBYE und BRAUNBECK. Jedes Kapitel enthält am Schluss ein sehr eingehendes Literaturverzeichnis. Ein ausführliches Autoren- und Sachregister beschliessen den schön ausgestatteten Band. Das Buch dürfte eine besonders für den physikalischen Chemiker sehr geeignete Einführung in die Kenntnis der ultraroten Spektren und in die experimentellen Methoden des Gebietes der Ultrarotforschung darstellen.

W. Steiner.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von ABDERHALDEN. Abt. III: Physikalisch-chemische Methoden, Teil A, Heft 8, Lieferung 311. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1929.

A. GYEMANT, Methoden zur Messung der Oberflächenspannung. Diese Arbeit bringt eine Aufzählung und Beschreibung der zahlreichen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung in knapper, vielleicht allzu knapper Form; namentlich hätte man gerne ein stärkeres Unterstreichen der empfehlenswerten Messverfahren und nähere Angaben über Fehlerquellen und Fehlergrössen gesehen.

MARIE WRESCHNER, Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstands. Frl. WRESCHNER berichtet in einer längeren Arbeit in übersichtlicher Weise über die Methoden zur Bestimmung des elektrischen Widerstands, wobei insbesondere die Beschreibung neuerer Versuchsanordnungen einen breiten Raum einnimmt, wodurch die Arbeit wohl auch für den Physikochemiker von Nutzen sein kann.

E. MISLOWITZER, Die Potentiometrie. In dieser sehr schmalen Arbeit werden nach einer kurzen Einleitung wesentlich die käuflichen Potentiometer und das Arbeiten mit ihnen beschrieben unter alleiniger Berücksichtigung der Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen. Der Referent ist der Ansicht, dass der Inhalt des Artikels zweckmässiger im Rahmen einer umfassenden Darstellung der Messmethoden elektromotorischer Kräfte nur einen kleinen Abschnitt gebildet hätte. Dann hätte sich der Leser ein Bild über die verschiedenen Messmethoden und Messinstrumente (auch statische), ihre Anwendungsgebiete, ihre Vor- und Nachteile machen können. *K. Söllner.*

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie, von HEINRICH BILTZ. 15. bis 17. Auflage. VI + 130 Seiten mit 15 Figuren im Text. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Preis in Leinen gebunden M. 4.80.

Schon aus der Tatsache, dass dieses Buch, dessen erste Auflage in Bd. 28, S. 185 besprochen worden ist, in so hoher Auflage erschienen ist, ergibt sich, dass dieses mit aussergewöhnlichem didaktischen Geschick und auf Grund grosser Erfahrung

geschriebene Werk eine grosse Bedeutung für den akademischen Unterricht in der Chemie erlangt hat. Der besondere Wert besteht in der Zuverlässigkeit der Angaben, die über das Verhalten der verschiedenen Stoffe gemacht werden. Die Ausführungen in den allgemeinen Abschnitten würden vielleicht an Überzeugungskraft gewinnen, wenn die unbestimmt gehaltenen Angaben durch zahlenmässige Beispiele ergänzt würden. Bei einer späteren Auflage sollte an der Stelle, wo von der Änderung der Dissoziation mit der Konzentration die Rede ist (S. 51) nicht auf das Verhalten des *Cu*-(2)-chlorids Bezug genommen werden, denn bei der Änderung der Farbe mit der Verdünnung oder bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure spielt die Komplexbildung zusammen mit der Änderung des Hydratationszustands nicht eine Neben-, sondern die Hauptrolle. Wo von der Löslichkeit die Rede ist (S. 47), wäre eine zahlenmässige Angabe für ein geeignetes Beispiel erwünscht, damit der Leser in den Stand gesetzt wird, Angaben in einem grösseren Werk, wie dem Landolt-Börnstein, zu verwerten. Auf S. 45 dürfte bei Besprechung des Verhaltens von Strontiumsalzen zu Gipswasser ein Hinweis angebracht sein, dass die Fällung von *Sr*-Sulfat fast momentan entsteht, wenn die Mischung zum Sieden gebracht wird.

W. Böttger.

Qualitative Analyse unorganischer Substanzen, von Heinrich Biltz. 11. und 12. Auflage. 64 Seiten mit 8 Figuren im Text. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1928. Preis in Leinen geb. M. 3.50.

In diesem Buche, das auf jeder Seite den gewiegten Analytiker und erfahrenen Lehrer erkennen lässt, ist eine kurze Anleitung der für die Ausführung einfacherer Analysen wichtigsten Massnahmen zu finden. Aber auch der fertige Analytiker wird das Buch öfter mit Nutzen zu Rate ziehen können, da auch manche Neuerungen durch die sich die Sicherheit der Entscheidung steigern lässt, Aufnahme gefunden haben.

W. Böttger.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden. Charles Gränacher, Die neueren Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Proteine. Abt. I, Teil 11, Heft 4, Lieferung 306, S. 633 bis 875. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1929.

Der Züricher Forscher gibt in diesem Kapitel des Handbuches ein umfassendes und kritisches Referat über die zahllosen neuen Arbeiten und Ergebnisse auf dem Gebiet der Chemie der Aminosäuren, Polypeptide und Eiweissstoffe bis zum Jahre 1928. Auch die physikalisch-chemischen Beiträge zu diesem Problem finden ihre eingehende Würdigung. Der einzige Mangel ist das Fehlen einer Inhaltsübersicht, die die Benutzung des Werkes sehr erleichtern würde, da bis zum völligen Abschluss des Bandes voraussichtlich noch geraume Zeit vergehen dürfte, das Werk aber für jeden, der auf dem Gebiet der Eiweisschemie arbeitet, ein unentbehrliches Hilfsmittel sein dürfte.

Ohle.
